

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

ITM



INSTITUTO DE TECNOLOGÍA DE MATERIALES

TESIS DOCTORAL

“Uso de derivados de colofonia como aditivos sostenibles
en biopolímeros de almidón termoplástico (TPS)”

Autor:

Miguel Fernando Aldás Carrasco

Dirigida por:

Dr. Juan López Martínez
Dra. Marina Patricia Arrieta

Fecha de presentación:

Mayo de 2021

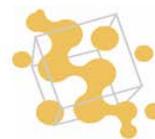
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

ITM



INSTITUTO DE TECNOLOGÍA DE MATERIALES

TESIS DOCTORAL

“Uso de derivados de colofonia como aditivos sostenibles
en biopolímeros de almidón termoplástico (TPS)”

Miguel Fernando Aldás Carrasco



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



INSTITUTO DE TECNOLOGÍA DE MATERIALES

El Dr. Juan López Martínez, Catedrático del Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales de la Universitat Politècnica de València (UPV) y la Dra. Marina Patricia Arrieta, Profesor Ayudante Doctor del Departamento de Ingeniería Química Industrial y del Medio Ambiente, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Madrid (ETSII-UPM), en calidad de directores de la Tesis Doctoral (modalidad Doctorado Internacional) presentada por D. Miguel Fernando Aldás Carrasco, con el título **“Uso de derivados de colofonia como aditivos sostenibles en biopolímeros de almidón termoplástico (TPS)”**.

CERTIFICAN

Que la presente memoria, **“Uso de derivados de colofonia como aditivos sostenibles en biopolímeros de almidón termoplástico (TPS)”**, para aspirar al grado de Doctor por la Universitat Politècnica de València, reúne las condiciones adecuadas para constituir la tesis doctoral de D. Miguel Fernando Aldás Carrasco (modalidad Doctorado Internacional).

Asimismo, certifican que la citada tesis doctoral se ha realizado en el Instituto de Tecnología de Materiales de la Universitat Politècnica de València.

Y para que conste a los efectos oportunos, firman la presente en Alcoy a 4 de mayo de 2021.

Fdo. Dr. Juan López Martínez

Fdo. Dra. Marina Patricia Arrieta

*“Todo lo que hay en tu vida,
tú lo permitiste,
tú lo deseaste...
o tú mismo lo creaste”*
Gabriel Castro

A Verito, Miguel y Martín

AGRADECIMIENTOS

De manera general, agradezco a la Universitat Politècnica de València (UPV) y al Instituto de Tecnología de Materiales (ITM) del Departamento de Ingeniería Mecánica y Materiales, por recibirme como estudiante de doctorado y permitirme desarrollar la presente Tesis Doctoral. Además, agradezco a la Escuela Politécnica Nacional (EPN) por todo el apoyo brindado durante todo este tiempo y a la Secretaría de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e Innovación (SENESCYT) por el apoyo económico en parte de mis estudios doctorales.

En específico, agradezco al Prof. Dr. Juan López Martínez por la confianza depositada en mi trabajo y por dirigir la presente tesis doctoral. A la Dra. Marina Patricia Arrieta por su ayuda y codirección de este trabajo.

A la Prof. Dra. Dana Luca Motoc, de la Universitatea Transilvania din Braşov (UniTBv) por recibirme en su laboratorio durante mi estancia internacional de doctorado y por todo su apoyo brindado.

A todo el equipo, profesores, personal técnico, investigadores, colegas y colaboradores de la Escuela Politécnica Superior de Alcoy (EPSA), en específico del ITM en Alcoy, muchas gracias por su colaboración.

A mis amigos, doctores y futuros doctores, Mado, Pelayo, Dani, Alfredo, Vicent, Emilio, Luis, Cris, Sandrita, Diego, Harrison, Erick, Mayko, Zicri, Samuel, Eli, Carlita, Edu, Mary, Wilmer, Jennifer, Antonio, Carolina, por compartir mi transitar como estudiante de doctorado.

A toda mi familia de origen, Miguel, Elba, Isabel, Christian, Carlitos, Majo, Isa, Alegría, Alejandra, por su apoyo incondicional. Y por último y más importante, a mi familia, Verito, Miguel y Martín, por ser parte de mi peregrinar por la vida.

RESUMEN

La presente Tesis Doctoral investiga el uso de la resina de pino (colofonia o gum rosin, GR) y sus derivados modificados químicamente, como aditivos sostenibles de biopolímeros basados en almidón termoplástico. La Tesis Doctoral se ha estructurado en cinco capítulos. En el primer capítulo se presenta la introducción con una revisión bibliográfica general de los principales temas a tratar en la Tesis Doctoral; una revisión del estado del arte respecto al uso de colofonia y derivados como aditivos de polímeros y biopolímeros, y la justificación de la importancia de investigar sobre este tema. En el segundo capítulo se indican las motivaciones de la investigación, sus objetivos y su planificación. El tercer capítulo está dedicado a las particularidades de la metodología experimental utilizada durante toda la investigación. El cuarto capítulo contiene el análisis y discusión de los resultados obtenidos a través de las investigaciones realizadas en esta tesis doctoral. Finalmente, en un quinto capítulo, se presentan las conclusiones generales y específicas a las que se llegó a través de los diversos trabajos. Como parte de los requisitos para que el título de Doctor contemple la mención “Doctorado Internacional”, un capítulo de los resultados, el resumen y las conclusiones se redactaron en idioma inglés.

La consecución del objetivo general, se logró con la ejecución de seis trabajos de investigación. Dos trabajos previos y cuatro trabajos medulares, cada uno de los cuales constituyeron los objetivos específicos de la investigación que forman parte del presente documento. Los trabajos previos permitieron determinar que la resina de pino y derivados pueden ser utilizados tanto en matrices poliméricas sintéticas (policloruro de vinilo, PVC), como en matrices poliméricas biodegradables (una mezcla de poliácido láctico y poli(butilén adipato co-tereftalato – PLA/PBAT). En el caso del PVC, se estudió el efecto de un derivado de colofonia, el trietilén glicol de colofonia (TEGR), como aditivo natural para incrementar la viscosidad en plastisoles basados en PVC. Se encontró que el TEGR aumentó la estabilidad térmica del plastisol reduciendo la producción de compuestos aromáticos durante la degradación del PVC. También, el TEGR mejoró las propiedades mecánicas aumentando la resistencia máxima a la tensión y el módulo elástico del PVC. Finalmente, este derivado de colofonia contribuyó a tener una buena compatibilidad de todos los componentes de la mezcla, lo que favoreció el aumento de la viscosidad de los plastisoles en general. En el caso de estudio con una matriz biodegradable, se usó colofonia sin modificar (GR), como agente de control de tamaño de dominios de PBAT para aumentar la tenacidad de formulaciones basadas en una mezcla de PLA/PBAT. En este trabajo se determinó que la GR ayuda a aumentar la tenacidad de las mezclas debido a la compatibilidad de ésta con la componente PBAT de la mezcla. Se mejoraron de manera general las propiedades mecánicas, térmicas y de procesamiento de las formulaciones estudiadas. Destacan además la mejora de la hidrofobicidad y la apariencia de los materiales obtenidos. Finalmente se comprobó que

la resina GR se puede emplear como agente de control de tamaño de la fase dispersa en formulaciones PLA/PBAT.

Una vez que se comprobó la efectividad de la resina de pino y derivados como aditivos de materiales sintéticos y biobasados, la investigación se centró en la parte fundamental de la Tesis Doctoral que se refiere al uso de la resina de pino y derivados como aditivos de biopolímeros basados en almidón termoplástico (TPS) y el efecto que tuvieren las diferentes formulaciones de estos materiales. Con ese propósito, en un primer trabajo se estudiaron y establecieron las condiciones de procesamiento para obtener un almidón totalmente plastificado (almidón termoplástico – TPS). Se utilizaron mezclas de almidón de maíz plastificado con glicerol y agua, y se estudiaron diferentes perfiles de temperatura de extrusión y sus efectos en las propiedades de los materiales obtenidos. Se determinó que la microestructura del material está íntimamente relacionada con la temperatura usada para la extrusión. Además, se encontró que el almidón se plastifica a perfiles de temperaturas mayores a 100 °C. Por debajo de esta temperatura, el almidón no plastificó completamente o la mezcla presentó fallos en su microestructura por la presencia de poros debidos a la evaporación del agua. Además, se determinó que, a temperaturas mayores o iguales a 150 °C, los TPS muestran señales del inicio de una degradación térmica, pese a que sus propiedades mecánicas aumentaron considerablemente respecto a los materiales obtenidos a perfiles de menor temperatura. A partir de la información obtenida se seleccionaron las condiciones óptimas de procesamiento para la obtención del TPS.

En una siguiente instancia, se estudiaron mezclas de TPS con cinco derivados de resina de colofonia: colofonia sin modificar (GR), colofonia deshidrogenada (RD), colofonia modificada con anhídrido maléico (CM) y dos ésteres de colofonia, un pentaeritritol éster (LF) y un éster de glicerol grado alimenticio (UG). De manera general, se determinó que la colofonia y sus derivados tienen efectos favorables que contribuyen a las diversas propiedades de los materiales con matriz de TPS. El uso de estos aditivos tuvo un efecto rigidizante en la estructura del TPS, el cual fue mayor en los derivados que tienen grupos carbonilos en sus grupos laterales (CM, UG y LF), lo que demostró la existencia de una interacción con los grupos hidroxilos del TPS. Como consecuencia de esta interacción, se observó que la movilidad de la cadena del polímero se ve reducida y se produce un aumento en la temperatura de transición vítrea de las mezclas. Esto ayuda a que la ventana de procesamiento de estos materiales se extienda a mayores temperaturas y se abre la puerta a la diversificación de aplicaciones de las formulaciones de TPS-resinas, sobre todo en la industria de empaque y embalajes para alimentos calientes. De este último estudio se seleccionó la resina que mejor balance de propiedades confiere a la matriz de TPS (en este caso fue LF, un éster de pentaeritritol de colofonia). Con este resultado, se procedió a estudiar la influencia de este tipo de aditivos en las propiedades de un almidón termoplástico de interés comercial.

A continuación, se estudió el comportamiento de un TPS de interés comercial al ser aditivado con derivados de la resina de pino. Para ello, se usó colofonia sin modificar (GR) y dos ésteres de pentaeritritol de colofonia (LF, y UT). La matriz de estudio fue un biopolímero del tipo Mater-Bi (Mater-Bi[®] NF 866 (Mater-Bi), una mezcla comercial basada en almidón termoplástico (TPS), un poliéster alifático-aromático (polibutilén adipato co-tereftalato) (PBAT) y poliε-caprolactona (PCL)). Se encontró que todos los aditivos facilitaron la procesabilidad del Mater-Bi, disminuyendo en algunos casos hasta 50 °C las temperaturas de inyección y extrusión. Además, todos los aditivos utilizados disminuyeron la temperatura de transición vítrea del Mater-Bi. La adición de GR favoreció la compatibilización y plastificación de la matriz, lo que produjo un aumento de la elongación a la ruptura, la tenacidad y la resistencia al impacto. Por otro lado, la adición de ésteres de colofonia (LF y UT) aumentaron la tenacidad, el módulo de Young y la resistencia máxima a la tensión de los materiales. Ambos aditivos contribuyeron a la compatibilización de los componentes del Mater-Bi, mientras que UT proporcionó un mayor efecto de plastificación que LF. Cuando los materiales obtenidos se sometieron al ensayo de desintegración bajo condiciones de compostaje, se determinó que las resinas pueden actuar de dos maneras; por un lado, la resina sin modificar (GR) ayudó a la desintegración de los materiales, mientras que las resinas modificadas químicamente (LF y UT) ralentizan la fragmentación y desintegración en condiciones de compostaje.

Para finalizar, en un último trabajo, se estudiaron los materiales formulados con el TPS de interés comercial (Mater-Bi) y las resinas y derivados seleccionados (GR, LF y UT) desde un punto de vista microscópico, para determinar a profundidad las interacciones de los componentes del Mater-Bi con cada una de las resinas. Se encontró que el Mater-Bi presenta una baja miscibilidad entre sus componentes principales: una parte amorfa del TPS (TPSa), una parte cristalina del TPS (TPSc) y la fase del PBAT. LF favoreció a la miscibilidad entre la fase TPSa y las partículas TPSc, lo que contribuyó a mejorar las propiedades mecánicas de las mezclas. Sin embargo, la componente PBAT del Mater-Bi no se solubilizó completamente en las fases TPSa y TPSc, lo que produjo que el efecto barrera al oxígeno del film aumente. Por otro lado, UT mejoró la solubilidad de la componente PBAT en el TPSa y ayudó a mejorar el contacto en la interfase TPSc/PBAT. Este efecto contribuyó a la barrera al oxígeno del material. Finalmente, GR mostró una buena miscibilidad y solubilidad con todos los componentes del Mater-Bi, potenciando que el PBAT se localice principalmente en la superficie de las partículas de TPSc, lo que explica el efecto plastificante de la GR.

Los resultados obtenidos son favorables y prometedores pues demuestran que las resinas de pino y sus derivados son una alternativa viable para ser usados como aditivos naturales en una diversidad de materiales, tanto sintéticos como biobasados y biodegradables. Además, las resinas de pino y colofonia son materiales sostenibles que proviene de fuentes 100% naturales y renovables, por lo que su uso supone una disminución del impacto en el medio ambiente. Su uso como aditivos contribuye de

manera general a una mejora de las propiedades de procesamiento de los materiales, modificando la ventana de temperaturas a las que se pueden ser obtenidos mediante técnicas convencionales de extrusión e inyección. Adicionalmente, el uso de los derivados de colofonia confieren una versatilidad de propiedades, tanto mecánicas, térmicas y termomecánicas, a las matrices que la contienen, las cuales, sumadas a las propiedades de procesamiento abren la posibilidad de diversificar las aplicaciones industriales de las formulaciones obtenidas, tanto en sectores del empaque y embalajes, como en películas dedicadas a la agroindustria, plásticos de invernadero, materiales descartables para consumo y transporte de comida o aplicaciones de corta duración. Finalmente, cabe destacar que esta Tesis Doctoral ha contribuido a la creación y fortalecimiento de una línea de investigación novedosa en el campo de los materiales y nunca antes explorada a profundidad, el uso de colofonia y sus derivados como aditivo sostenible en biopolímeros.

RESUM

La present Tesi Doctoral investiga l'ús de la resina de pi (colofònia o gum rosin, GR) i els seus derivats modificats químicament, com a additius sostenibles de biopolímers basats en midó termoplàstic. La Tesi Doctoral s'ha estructurat en cinc capítols. En el primer capítol es presenta la introducció amb una revisió bibliogràfica general dels principals temes a tractar en la Tesi Doctoral; una revisió de l'estat de l'art respecte a l'ús de colofònia i derivats com a additius de polímers i biopolímers, i la justificació de la importància d'investigar sobre aquest tema. En el segon capítol s'indiquen les motivacions de la investigació, els seus objectius i la seua planificació. El tercer capítol està dedicat a les particularitats de la metodologia experimental utilitzada durant tota la investigació. El quart capítol conté l'anàlisi i discussió dels resultats obtinguts a través de les investigacions realitzades en aquesta tesi doctoral. Finalment, en un cinqué capítol, es presenten les conclusions generals i específiques a les quals es va arribar a través dels diversos treballs. Com a part dels requisits perquè el títol de Doctor contemple l'esment "Doctorat Internacional", un capítol dels resultats, el resum i les conclusions es van redactar en idioma engonals.

La consecució de l'objectiu general, es va aconseguir amb l'execució de sis treballs de recerca. Dos treballs previs i quatre treballs medul-lars, cadascun dels quals van constituir els objectius específics de la investigació que formen part del present document. Els treballs previs van permetre determinar que la resina de pi i derivats poden ser utilitzats tant en matrius polimèriques sintètiques (policlorur de vinil, PVC), com en matrius polimèriques biodegradables (una mescla de poliàcido làctic i poli(butilén adipat co-tereftalato – PLA/PBAT). En el cas del PVC, es va estudiar l'efecte d'un derivat de colofònia, el trietilén glicol de colofònia (TEGR), com a additiu natural per a incrementar la viscositat en plastisoles basats en PVC. Es va trobar que el TEGR va augmentar l'estabilitat tèrmica del plastisol reduint la producció de compostos aromàtics durant la degradació del PVC. També, el TEGR va millorar les propietats mecàniques augmentant la resistència màxima a la tensió i el mòdul elàstic del PVC. Finalment, aquest derivat de colofònia va contribuir a tindre una bona compatibilitat de tots els components de la mescla, la qual cosa va afavorir l'augment de la viscositat dels plastisoles en general. En el cas d'estudi amb una matriu biodegradable, es va usar colofònia sense modificar (GR), com a agent de control de grandària de dominis de PBAT per a augmentar la tenacitat de formulacions basades en una mescla de PLA/PBAT. En aquest treball es va determinar que la GR ajuda a augmentar la tenacitat de les mescles a causa de la compatibilitat d'aquesta amb la component PBAT de la mescla. Es van millorar de manera general les propietats mecàniques, tèrmiques i de processament de les formulacions estudiades. Destaquen a més la millora de la hidrofobicitat i l'aparença dels materials obtinguts. Finalment es va comprovar que la resina GR es pot emprar com a agent de control de grandària de la fase dispersa en formulacions PLA/PBAT.

Una vegada que es va comprovar l'efectivitat de la resina de pi i derivats com a additius de materials sintètics i biobasats, la investigació es va centrar en la part fonamental de la Tesi Doctoral que es refereix a l'ús de la resina de pi i derivats com a additius de biopolímers basats en midó termoplàstic (TPS) i l'efecte que tingueren les diferents formulacions d'aquests materials. Amb aqueix propòsit, en un primer treball es van estudiar i van establir les condicions de processament per a obtenir un midó totalment plastificat (midó termoplàstic – TPS). Es van utilitzar mescles de midó de dacsà plastificada amb glicerol i aigua, i es van estudiar diferents perfils de temperatura d'extrusió i els seus efectes en les propietats dels materials obtinguts. Es va determinar que la microestructura del material està íntimament relacionada amb la temperatura usada per a l'extrusió. A més, es va trobar que el midó es plastifica a perfils de temperatures majors a 100 °C. Per davall d'aquesta temperatura, el midó no va plastificar completament o la mescla va presentar fallades en la seua microestructura per la presència de porus deguts a l'evaporació de l'aigua. A més, es va determinar que a temperatures majors o iguals a 150 °C, els TPS mostren senyals de l'inici d'una degradació tèrmica, malgrat que les seues propietats mecàniques van augmentar considerablement respecte als materials obtinguts a perfils de menor temperatura. A partir de la informació obtinguda es van seleccionar les condicions òptimes de processament per a l'obtenció del TPS.

En una següent instància, es van estudiar mescles de TPS amb cinc derivats de resina de colofònia: colofònia sense modificar (GR), colofònia deshidrogenada (RD), colofònia modificada amb anhidrido maleic (CM) i dos èsters de colofònia, un pentaeritritol èster (LF) i un èster de glicerol grau alimentós (UG). De manera general, es va determinar que la colofònia i els seus derivats tenen efectes favorables que contribueixen a les diverses propietats dels materials amb matriu de TPS. L'ús d'aquests additius va tindre un efecte rigidizante en l'estructura del TPS, el qual va ser major en els derivats que tenen grups carbonils en els seus grups laterals (CM, UG i LF), la qual cosa va demostrar l'existència d'una interacció amb els grups hidroxils del TPS. A conseqüència d'aquesta interacció, es va observar que la mobilitat de la cadena del polímer es veu reduïda i es produeix un augment en la temperatura de transició vítria de les mescles. Això ajuda al fet que la finestra de processament d'aquests materials s'estenga a majors temperatures i s'obri la porta a la diversificació d'aplicacions de les formulacions de TPS-resines, sobretot en la indústria d'empaquetatge i embalatges per a aliments calents. D'aquest últim estudi es va seleccionar la resina que millor balanç de propietats confereix a la matriu de TPS (en aquest cas va ser LF, un èster de pentaeritritol de colofònia). Amb aquest resultat, es va procedir a estudiar la influència d'aquesta mena d'additius en les propietats d'un midó termoplàstic d'interés comercial.

A continuació, es va estudiar el comportament d'un TPS d'interés comercial en ser aditivado amb derivats de la resina de pi. Per a això, es va usar colofònia sense modificar (GR) i dos èsters de pentaeritritol de colofònia (LF, i UT). La matriu d'estudi va ser un

biopolímer del tipus Mater-Bi (Mater-Bi[®] NF 866 (Mater-Bi), una mescla comercial basada en midó termoplàstic (TPS), un polièster alifàtic-aromàtic (polibutilén adipat cotereftalato) (PBAT) i polie-caprolactona (PCL)). Es va trobar que tots els additius van facilitar la procesabilitat del Mater-Bi, disminuint en alguns casos fins a 50 °C les temperatures d'injecció i extrusió. A més, tots els additius utilitzats van disminuir la temperatura de transició vítria del Mater-Bi. L'addició de GR va afavorir la compatibilització i plastificació de la matriu, la qual cosa va produir un augment de l'elongació a la ruptura, la tenacitat i la resistència a l'impacte. D'altra banda, l'addició de esteres de colòfonia (LF i UT) van augmentar la tenacitat, el mòdul de Young i la resistència màxima a la tensió dels materials. Tots dos additius van contribuir a la compatibilització dels components del Mater-Bi, mentre que UT va proporcionar un major efecte de plastificació que LF. Quan els materials obtinguts es van sotmetre a l'assaig de desintegració sota condicions de compostatge, es va determinar que les resines poden actuar de dues maneres; d'una banda, la resina sense modificar (GR) va ajudar a la desintegració dels materials, mentre que les resines modificades químicament (LF i UT) alenteixen la fragmentació i desintegració en condicions de compostatge.

Per a finalitzar, en un últim treball, es van estudiar els materials formulats amb el TPS d'interés comercial (Mater-Bi) i les resines i derivats seleccionats (GR, LF i UT) des d'un punt de vista microscòpic, per a determinar a profunditat les interaccions dels components del Mater-Bi amb cadascuna de les resines. Es va trobar que el Mater-Bi presenta una baixa miscibilitat entre els seus components principals: una part amorfa del TPS (TPSa), una part cristal·lina del TPS (TPSc) i la fase del PBAT. LF va afavorir a la miscibilitat entre la fase TPSa i les partícules TPSc, la qual cosa va contribuir a millorar les propietats mecàniques de les mescles. No obstant això, la component PBAT del Mater-Bi no es solubilitzà completament en les fases TPSa i TPSc, la qual cosa va produir que l'efecte barrera a l'oxigen del film augmentés. D'altra banda, UT va millorar la solubilitat de la component PBAT en el TPSa i va ajudar a millorar el contacte en la interfase TPSc/PBAT. Aquest efecte va contribuir a la barrera a l'oxigen del material. Finalment, GR va mostrar una bona miscibilitat i solubilitat amb tots els components del Mater-Bi, potenciant que el PBAT es localitze principalment en la superfície de les partícules de TPSc, la qual cosa explica l'efecte plastificant de la GR.

Els resultats obtinguts són favorables i prometedors perquè demostren que les resines de pi i els seus derivats són una alternativa viable per a ser usats com a additius naturals en una diversitat de materials, tant sintètics com biobasats i biodegradables. A més, les resines de pi o colòfonia són materials sostenibles que prové de fonts 100% naturals i renovables, per la qual cosa el seu ús suposa una disminució de l'impacte en el medi ambient. El seu ús com a additius contribueix de manera general a una millora de les propietats de processament dels materials, modificant la finestra de temperatures a les quals es poden ser obtinguts mitjançant tècniques convencionals d'extrusió i injecció. Addicionalment, l'ús dels derivats de colòfonia confereixen una versatilitat de propietats,

tant mecàniques, tèrmiques i termomecàniques, a les matrius que la contenen, les quals, sumades a les propietats de processament obrin la possibilitat de diversificar les aplicacions industrials de les formulacions obtingudes, tant en sectors de l'empaquetatge i embalatges, com en pel·lícules dedicades a l'agroindústria, plàstics d'hivernacle, materials descartables per a consum i transport de menjar o aplicacions de curta duració. Finalment, cal destacar que aquesta Tesi Doctoral ha contribuït a la creació i enfortiment d'una línia d'investigació nova en el camp dels materials i mai abans explorada a profunditat, l'ús de colofònia i els seus derivats com a additiu sostenible en biopolímeros.

ABSTRACT

This Doctoral Thesis examines the use of pine resin (colophony or gum rosin, GR) and its chemically modified derivatives, as sustainable additives for biopolymers based on thermoplastic starch. The Doctoral Thesis has been structured in five chapters. The first chapter presents the introduction with a general bibliographic review of the main topics to be dealt with in the Doctoral Thesis; a review of the state of the art regarding the use of gum rosin and derivatives as additives to polymers and biopolymers, and the justification of the importance of research on this topic. The second chapter indicates the motivations for the research, the objectives, and the planning of the work. The third chapter is dedicated to the particularities of the experimental methodology used throughout the research. The fourth chapter contains the analysis and discussion of the obtained results through the research carried out in this doctoral thesis. Finally, in a fifth chapter, the general and specific conclusions reached through the works are presented. As part of the requirements for the title of Doctor to include the mention "International Doctorate", one chapter of the results, the summary and the conclusions were written in English.

The accomplishment of the general objective of the thesis was achieved with the execution of six research works. Two previous studies and four main studies, each of which constituted the specific objectives of the thesis, and are part of this document. Previous studies made it possible to determine that pine resin and derivatives can be used both in synthetic polymeric matrices (polyvinyl chloride, PVC) and in biodegradable polymeric matrices (a mixture of polylactic acid and poly (butylene adipate co-terephthalate - PLA/PBAT). In the case of PVC, the effect of a rosin derivative, triethylene glycol rosin (TEGR), was studied as a natural additive to increase viscosity in PVC-based plastisols. TEGR was found to increase thermal stability of plastisol by reducing the production of aromatic compounds during the degradation of PVC. Also, TEGR improved the mechanical properties increasing the maximum tensile strength and elastic modulus of PVC. Finally, this rosin derivative contributed to have a good compatibility of all the components of the blends, which favored the increase in the viscosity of the plastisols. In the case of the study with a biodegradable matrix, unmodified rosin (GR) was used as a PBAT-domains size control agent to increase the toughness of formulations based on PLA/PBAT blends. In this work, it was determined that GR helps to increase the toughness of blends due to its compatibility with the PBAT component. The mechanical, thermal, and processing properties of the studied formulations were generally improved. It is also remarkable the improvement of the hydrophobicity and the appearance of the obtained materials. Finally, it was found that GR resin can be used as a dispersed phase size control agent in PLA/PBAT formulations.

Once the effectiveness of pine resin and derivatives as additives for synthetic and biobased materials was confirmed, the research focused on the fundamental part of the

Doctoral Thesis, referred to the use and the effect of pine resin and derivatives as additives for biopolymers based on thermoplastic starch (TPS). For this purpose, in a first work the processing conditions were studied and established to obtain a fully plasticized starch (thermoplastic starch - TPS). Blends of corn starch plasticized with glycerol and water were used, and different extrusion temperature profiles and their effects on the properties of the obtained materials were studied. It was determined that the microstructure of the material is closely related to the extrusion temperature. In addition, it was found that starch is plasticized at temperature profiles greater than 100 °C. Below this temperature, the starch did not plasticize completely, or the material presented microstructural failures due to the presence of pores linked to water evaporation. In addition, it was determined that at temperatures greater than or equal to 150 °C, TPS show signs of the thermal degradation onset, despite the fact that their mechanical properties increased considerably compared to materials obtained at lower temperature profiles. From this study, the optimal processing conditions for obtaining the TPS were selected.

In the next study, blends of TPS with five gum rosin derivatives were studied. Unmodified gum rosin (GR), dehydrogenated gum rosin (RD), maleic anhydride modified gum rosin (CM) and two gum rosin esters, a pentaerythritol ester (LF) and a food grade glycerol ester (UG), were used. In general, gum rosin and its derivatives were found to have favorable effects that contribute to an improvement of TPS properties. The use of these additives had a stiffening effect on the structure of TPS, which was greater in derivatives that have carbonyl groups in their side groups (CM, UG and LF). This behavior demonstrated the existence of an interaction with TPS hydroxyl groups. Because of this interaction, it was observed that the mobility of the polymer chain is reduced and there is an increase in the glass transition temperature of the blends. This effect helps to extend the processing window of these materials at higher temperatures and allow the diversification of TPS-resin formulations applications, especially in the hot-food packaging industry. From this last study, the resin that offered the best balance of TPS properties was selected (in this case it was LF, a pentaerythritol ester of rosin). With this result, a study of the influence of this type of additive on the properties of a commercial thermoplastic starch was proposed.

Next, the behavior of a TPS of commercial interest, additivated with gum rosin and derivatives, was studied. Unmodified gum rosin (GR) and two pentaerythritol esters of gum rosin (LF, and UT) were used. The matrix was a Mater-Bi type biopolymer (Mater-Bi® NF 866 (Mater-Bi), a commercial blend based on thermoplastic starch (TPS), an aliphatic-aromatic polyester (polybutylene adipate co-terephthalate) (PBAT) and polycaprolactone (PCL). It was found that all the additives facilitated the processability of the Mater-Bi, reducing in some cases the injection and extrusion temperatures up to 50 °C. Furthermore, all the additives used decreased the glass transition temperature of Mater-Bi. The addition of GR favored the compatibilization and plasticization of the matrix, which produced an increase in elongation at break, toughness, and impact

resistance. On the other hand, the addition of gum rosin esters (LF and UT) increased the toughness, Young's modulus, and the maximum tensile strength of the materials. Both additives contributed to the compatibilization of the Mater-Bi components, while UT provided a greater plasticizing effect than LF. When the materials obtained were subjected to the disintegration test under composting conditions, it was determined that the resins can act in two ways: on the one hand, the unmodified resin (GR) helped the disintegration of the materials, while the chemically modified resins (LF and UT) slow down fragmentation and disintegration under composting conditions.

Finally, in a last work, the materials formulated with the commercial TPS (Mater-Bi) and the selected resins and derivatives (GR, LF and UT) were studied from a microscopic point of view, to determine in depth the interactions of the Mater-Bi components with each of the resins. It was found that Mater-Bi has a low miscibility between its main components: an amorphous part of TPS (TPSa), a crystalline part of TPS (TPSc) and the PBAT phase. LF favored the miscibility between the TPSa phase and the TPSc particles, which contributed to improve the mechanical properties of the mixtures. However, the PBAT component of Mater-Bi was not completely solubilized in the TPSa and TPSc phases, which caused the oxygen barrier effect of the film to increase. On the other hand, UT improved the solubility of the PBAT component in the TPSa and helped to improve the contact at the TPSc/PBAT interface. This effect contributed to the oxygen barrier of the material. Finally, GR showed good miscibility and solubility with all the Mater-Bi components, enhancing that PBAT is located mainly on the surface of the TPSc particles, which explains the plasticizing effect of GR.

The results obtained are favorable and promising as they show that pine resins and their derivatives are a viable alternative to be used as natural additives in a variety of materials, both synthetic and biobased and biodegradable. In addition, pine resins and gum rosin are sustainable materials that come from 100% natural and renewable sources, so their use reduces the impact on the environment. Their use as additives contributes to an improvement in the processing properties of materials, modifying the temperature window at which they can be obtained by conventional extrusion and injection techniques. Additionally, the use of rosin derivatives confers a versatility of properties, including mechanical, thermal and thermomechanical, to the matrices that contain it, which, added to the processing properties, open the possibility of diversifying the industrial applications of the formulations (i.e. in packaging sector, in films for the agribusiness, greenhouse plastics, disposable materials for food transportation and consumption or short-term applications). Finally, it should be noted that this Doctoral Thesis has contributed to the creation and reinforcing of a new line of research in the field of materials and never before explored in depth, the use of gum rosin and its derivatives as a sustainable additive in biopolymers.

LISTA DE PUBLICACIONES GENERADAS

Las publicaciones derivadas de la presente tesis doctoral se listan a continuación:

PATENTE INTERNACIONAL GENERADA

1. **M. F. Aldás Carrasco** et al., "Patent EP3689955A1 - Improved starch based biodegradable polymers," 2020.

ARTÍCULOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS EN REVISTAS INDEXADAS

2. M. P. Arrieta, M. D. Samper, M. Jiménez-López, **M. Aldas**, and J. López, "Combined effect of linseed oil and gum rosin as natural additives for PVC," *Industrial Crops and Products*, vol. 99, pp. 196–204, 2017, doi: 10.1016/j.indcrop.2017.02.009.
3. **M. Aldas**, E. Rayón, J. López-Martínez, and M. P. Arrieta, "A Deeper Microscopic Study of the Interaction between Gum Rosin Derivatives and a Mater-Bi Type Bioplastic," *Polymers*, vol. 12, no. 1, p. 226, Jan. 2020, doi: 10.3390/POLYM12010226.
4. **M. Aldas**, C. Pavon, J. López-Martínez, and M. P. Arrieta, "Pine resin derivatives as sustainable additives to improve the mechanical and thermal properties of injected moulded thermoplastic starch," *Applied Sciences* (Switzerland), vol. 10, no. 7, p. 2561, Apr. 2020, doi: 10.3390/app10072561.
5. **M. Aldas**, J. M. Ferri, J. Lopez-Martinez, M. D. Samper, and M. P. Arrieta, "Effect of pine resin derivatives on the structural, thermal, and mechanical properties of Mater-Bi type bioplastic," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 137, no. 4, p. 48236, Jul. 2020, doi: 10.1002/app.48236.
6. **M. Aldas**, C. Pavon, J. M. Ferri, M. P. Arrieta, and J. López-Martínez, "Films based on Mater-Bi[®] compatibilized with pine resin derivatives: optical, barrier, and disintegration properties" *Polymers*, vol. 13, no. 9. pp.1506. doi: 10.3390/polym13091506

ARTÍCULOS CIENTÍFICOS EN REVISIÓN

7. **M. Aldas**, J. M. Ferri, D. L. Motoc, L. Peponi, M. P. Arrieta, and J. Lopez-Martinez "Gum rosin as a size control agent of PBAT domains to increase the toughness of packaging formulations based on PLA," *Polymers*, Manuscript ID: polymers-1237734. Submitted: 11 May 2021

ARTÍCULOS CIENTÍFICOS EN ELABORACIÓN

8. **M. Aldas**, C. Pavon, M. P. Arrieta, and J. Lopez-Martinez, "The effect of the extrusion temperature profile on the plasticization of thermoplastic starch"

ARTÍCULOS EN LIBRO DE ACTAS DE CONGRESOS

9. **M. Aldás**, J. Ferri, L. Quintero, J. López Martínez, M. P. Arrieta, “Influencia de resinas naturales en mezclas de polímeros biodegradables”. V Congreso I+D+I Campus de Alcoy. Creando Sinergias. p.p. 161-164. Universitat Politècnica de València, Julio 2017. Alcoy - España.
10. **Aldas M.**, Pavon C., Samper M.D. y Arrieta M.P. “Aplicación de la metodología “Aprendizaje Basado en Problemas” en la asignatura “Materiales ecoeficientes” para la obtención de un material biodegradable”. XXVII Congreso Universitario de Innovación Educativa en las Enseñanzas Técnicas (XVII CUIEET, 2019.) p. 473 – 480. Universitat Politècnica de València – campus Alcoy, 17-19 de junio de 2019. Alcoy, España.
11. **M. Aldas**, F. Pawlak, H. de la Rosa-Ramírez, M.P. Arrieta. “Propiedades mecánicas de mezclas basadas en almidón y polivinil alcohol preparadas por moldeo por inyección”. VII Congreso I+D+i Campus de Alcoi. Creando Sinergias. p. 69-72. Universitat Politècnica de València, 3 y 4 de Julio de 2019. Alcoy - España.

ARTÍCULOS DE DIFUSIÓN

12. M.P. Arrieta, M. D. Samper, J. M. Ferri, **M. Aldas** y J. Lopez-Martinez, “Bióplásticos y aditivos sostenibles derivados de la resina de pino”, Revista Tierra de Pinares, no. 1, p.p. 40-44, julio 2018
13. **M. Aldas**, J. M. Ferri, M. D. Samper, D. García-García, J. Lopez-Martinez, y M.P. Arrieta, “Derivados de colofonia como aditivos sostenibles para el sector del plástico” Revista Tierra de Pinares, no. 2, p.p. 46-48, mayo 2019.
14. **M. Aldas**, C. Pavon, J. López-Martínez, y M. P. Arrieta, “Derivados de resina de pino: una opción prometedora y sostenible para el sector del plástico” Revista Plásticos Modernos, vol. 119, no. 757, p.p. 30-35, junio 2020.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

I. INTRODUCCIÓN	1
1. Plásticos y bioplásticos	3
1.1. Generalidades.....	3
1.2. Definiciones	6
1.2.1. Materiales bioplásticos	6
1.2.2. Materiales biobasados.....	6
1.2.3. Materiales biodegradables	7
1.2.4. Materiales compostables.....	7
1.3. Clasificación general de los plásticos.....	8
1.4. Plásticos biodegradables.....	10
1.4.1. Clasificación.....	10
1.4.2. Datos de producción de los plásticos biodegradables	12
1.5. Principales plásticos biodegradables	15
1.5.1. Ácido poliláctico o poliácido láctico(PLA)	15
1.5.2. Almidón termoplástico (TPS).....	18
1.5.3. Polihidroxi alcanosatos (PHAs)	20
1.5.4. Celulosa.....	23
2. Almidón Termoplástico (TPS).....	27
2.1. El almidón	28
2.2. El almidón termoplástico.....	31
2.3. Envejecimiento del almidón.....	33
2.4. Métodos de plastificación	35
2.5. Plastificantes del TPS.....	37
2.6. Usos y aplicaciones del TPS	42
2.7. Mejora de propiedades del almidón y del TPS.....	45
3. Las resinas de pino y la colofonia.....	49
3.1. Resinas: Definición	49
3.2. Clasificación de las resinas	49
3.2.1. Resinas sintéticas.....	50
3.2.2. Resinas naturales	50
3.3. Las resinas naturales.....	52

3.3.1. Composición de las resinas naturales.....	52
3.3.2. Composición de la fracción de diterpenoides.....	53
3.4. Resinas de coníferas	57
3.4.1. Composición de la resina de pino	60
3.4.2. La colofonia	62
3.4.3. Clasificación de la colofonia	64
3.4.4. Extracción de la colofonia.....	64
3.4.5. Modificaciones químicas de la colofonia	66
4. Estado del arte	75
4.1. Fuentes de búsqueda de información consultadas	75
4.2. Análisis de la documentación y estudio estadístico por año de publicación	76
4.2.1. Primera fase de búsqueda	76
4.2.2. Segunda fase de búsqueda.....	80
4.2.3. Tercera fase de búsqueda.....	82
II. PLANIFICACIÓN Y OBJETIVOS	85
1. Preámbulo	87
2. Objetivos	91
2.1. Objetivo general.....	91
2.2. Objetivos específicos:.....	91
3. Planificación de la investigación.....	93
III. EXPERIMENTAL	97
1. Materiales	99
2. Técnicas de caracterización empleadas.....	105
2.1. Técnicas de análisis mecánico	105
2.1.1. Ensayo de tracción	105
2.1.2. Ensayo de flexión	107
2.1.3. Ensayo de dureza (Shore).....	110
2.1.4. Ensayo de impacto	111
2.2. Técnicas de análisis térmico.....	114
2.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	114
2.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA).....	119

2.2.3. Análisis mecánico dinámico (DMA)	122
2.3. Técnicas de análisis microestructural.....	127
2.3.1. Espectrometría infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).....	127
2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	131
2.4. Técnicas de caracterización de superficie.....	133
2.4.1. Propiedades de humectabilidad	133
2.4.2. Propiedades de color.....	135
3. Procedimientos y métodos específicos.....	137
3.1. Incorporación de un derivado de colofonia como aditivo natural para incrementar la viscosidad en plastisoles basados en PVC	137
3.1.1. Materiales	137
3.1.2. Procesamiento del plastisol.....	137
3.1.3. Técnicas de Caracterización	138
3.2. Uso de colofonia para el control de tamaño de dominios de PBAT en formulaciones basadas en PLA	140
3.2.1. Materiales	140
3.2.2. Preparación de las mezclas PLA/PBAT con GR.....	140
3.2.3. Caracterización de las formulaciones de PLA/PBAT con GR.....	141
3.3. Efecto de la temperatura de extrusión en la microestructura de un almidón termoplástico.....	145
3.3.1. Materiales	145
3.3.2. Procesamiento del almidón termoplástico.....	145
3.3.3. Caracterización del almidón termoplástico.....	146
3.4. Mezclas de colofonia y derivados para modificar las propiedades del almidón termoplástico.....	149
3.4.1. Materiales	149
3.4.2. Métodos	149
3.4.3. Caracterización mecánica	150
3.4.4. Caracterización térmica.....	151
3.4.5. Caracterización microestructural.....	151
3.4.6. Caracterización del color	152
3.5. Efecto de la colofonia y sus derivados en las propiedades de un almidón termoplástico comercial	153
3.5.1. Materiales	153
3.5.2. Preparación de las formulaciones de la resina Mater-Bi.....	153
3.5.3. Caracterización por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier con reflectancia total atenuada	154
3.5.4. Caracterización mecánica	155

3.5.5. Caracterización de la microestructura	155
3.5.6. Caracterización de las propiedades térmicas y termomecánicas	156
3.5.7. Desintegración bajo condiciones de compostaje	157
3.6. Estudio microestructural de mezclas de colofonia y sus derivados con un almidón termoplástico comercial	159
3.6.1. Materiales	159
3.6.2. Preparación de muestras	159
3.6.3. Condiciones experimentales	160
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	161
1. Incorporación de un derivado de colofonia como aditivo natural para incrementar la viscosidad en plastisoles basados en PVC.....	163
1.1. Estudio de la viscosidad dinámica.....	163
1.2. Estudio de las propiedades ópticas.....	165
1.3. Determinación de las propiedades colorimétricas.....	166
1.4. Espectroscopía infrarroja de transformadas de Fourier	169
1.5. Análisis termogravimétrico.....	170
1.6. Evaluación de las propiedades a tracción	171
1.7. Evaluación de la microestructura de las formulaciones por microscopía electrónica de barrido.....	174
2. Uso de colofonia para el control de tamaño de dominios de PBAT en formulaciones basadas en PLA	177
2.1. Apariencia visual de los films y propiedades colorimétricas de las mezclas	177
2.2. Propiedades mecánicas	179
2.3. Caracterización de la microestructura	182
2.4. Propiedades térmicas y termomecánicas.....	185
2.5. Permeabilidad a O ₂ en films de las formulaciones estudiadas	190
2.6. Humectabilidad	191
3. Efecto de la temperatura de extrusión en la microestructura de un almidón termoplástico	193
3.1. Caracterización Visual	193
3.2. Caracterización microestructural	195
3.3. Caracterización mecánica	197
3.4. Caracterización térmica y termomecánica	200

3.5.	Absorción de agua	206
4.	Gum rosin and derivatives to modify the properties of thermoplastic starch.....	209
4.1.	Mechanical properties.....	209
4.2.	Thermal properties.....	211
4.3.	Microstructural characterization.....	215
4.4.	Colour characterization.....	218
5.	Efecto de la colofonia y sus derivados en las propiedades de un almidón termoplástico comercial.....	221
5.1.	Comportamiento del proceso.....	221
5.2.	Caracterización FTIR.....	221
5.3.	Propiedades Mecánicas	224
5.4.	Caracterización microestructural por microscopía electrónica de barrido.....	231
5.5.	Propiedades Térmicas.....	234
5.6.	Propiedades mecánicas dinámicas	241
5.7.	Desintegración bajo condiciones de compostaje	244
6.	Estudio microestructural de mezclas de colofonia y sus derivados con un almidón termoplástico comercial.....	249
6.1.	Caracterización de la microestructura por FESEM	249
6.2.	Caracterización de las propiedades de la microestructura por AFM-QNM	252
V.	CONCLUSIONS.....	257
1.	General conclusions.....	259
2.	Specific conclusions	259
2.1.	Conclusions of the incorporation of a gum rosin derivative as a natural additive to increase viscosity in PVC plastisols.....	259
2.2.	Conclusions of the use of gum rosin as a size control agent of PBAT domain in PLA-based formulations	260
2.3.	Conclusions of the effect of extrusion temperature on the microstructure of a thermoplastic starch.....	261
2.4.	Conclusions of the study of gum rosin derivatives blends to modify the properties of thermoplastic starch.....	262
2.5.	Conclusions of the effect of rosin and gum rosin derivatives on the properties of a commercial thermoplastic starch	262

2.6. Conclusions of the microstructural study of gum rosin and gum rosin derivatives blends with a commercial thermoplastic.....	263
--	-----

VI. REFERENCIAS.....	265
-----------------------------	------------

VII. APÉNDICES	291
-----------------------------	------------

1. Listado de Tablas.....	293
---------------------------	-----

2. Listado de Figuras.....	295
----------------------------	-----

I. Introducción

1. Plásticos y bioplásticos

1.1. Generalidades

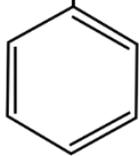
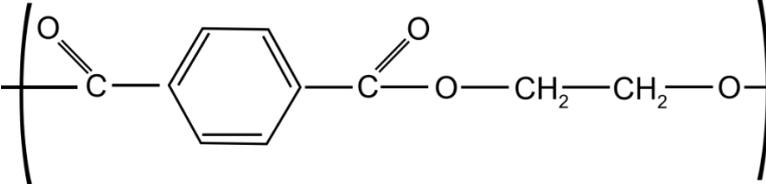
Los materiales plásticos sintéticos, provenientes del petróleo, han sido utilizados por muchos años debido en gran parte a sus ventajas tales como disponibilidad y bajo coste, facilidad de fabricación y versatilidad de aplicaciones. Además, presentan excelentes propiedades mecánicas, ópticas, de barrera, además de buena capacidad para sellar al calor, alta resistencia al agua y a las grasas. Su uso se encuentra en sectores múltiples y diversos tales como agricultura, sector sanitario, envases y embalajes, utensilios de alimentación, contenedores, automoción, sector tecnológico, sector eléctrico y electrónico, sector aeroespacial [1]. Los tipos de plásticos más utilizados son los denominados plásticos estándar o “commodities”. Estos son materiales que se fabrican y emplean en cantidades muy grandes, debido a su precio y a sus buenas características. Entre estos materiales se encuentran el polietileno, polipropileno, poliestireno, policloruro de vinilo y el tereftalato de polietileno [2]. La Tabla I.1 muestra las estructuras químicas y las abreviaturas de los principales “commodities”.

El empleo a nivel mundial de los plásticos ha ido creciendo a lo largo de los años, conforme el aumento demográfico y el desarrollo de las diversas sociedades. Geyer *et al.* (2017) estima que 8300 millones de toneladas métricas de plástico virgen han sido producidas hasta el año 2017 [3]. Por su parte, la producción de estos materiales, incluidos termoplásticos, poliuretanos, termoestables, elastómeros, adhesivos, revestimientos, sellantes y fibras de polipropileno pasó de 359 millones de toneladas en el 2018 a 368 millones de toneladas en el 2019. Solo en Europa se produjeron 61.8 millones de toneladas en el año 2018 y 57.9 millones de toneladas en el 2019 [4].

Pese a sus ventajas desde el punto de vista de propiedades de material, el creciente uso de los plásticos, así como la falta de gestión de los residuos por parte de la población, ha incrementado la cantidad de basura a nivel mundial. Como consecuencia su consumo, se estima que la generación de basura y desechos plásticos, hasta el 2015, es de 6300 millones de toneladas métricas, de acuerdo con el estudio publicado por Geyer *et al.* (2017). Según este estudio, de todo el plástico producido, solo el 9 % es reciclado, el 12 % incinerado y el 79 % se acumula en el suelo o en ambientes naturales como ríos y mares [3]. Además, la generación de basura plástica representa en promedio cerca del 13 % del total de residuos sólidos producidos en áreas urbanas [5]–[7].

Tabla I.1. Plásticos de uso común ("commodities")

Autoría propia

Nombre	Siglas	Estructura molecular
Polietileno	PE	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right)_n$
Polipropileno	PP	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{CH}_3 & \text{H} \end{array} \right)_n$
Poliestireno	PS	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{C}_6\text{H}_5 & \text{H} \end{array} \right)_n$ 
Policloruro de vinilo	PVC	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{Cl} & \text{H} \end{array} \right)_n$
Tereftalato de polietileno	PET	$\left(\text{O}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right)_n$ 

En este sentido, uno de los inconvenientes de los plásticos más utilizados, de cara al cuidado del medio ambiente, es su baja degradabilidad, así como también su procedencia de una fuente no renovable, el petróleo. Un constante interés por encontrar fuentes alternativas al petróleo, para la obtención y síntesis de materiales, sumado a la preocupación de la generación de residuos no degradables a corto plazo, ha motivado a la investigación en el campo de materiales ambientalmente amigables, que sean biodegradables y que provengan de fuentes renovables.

La incursión en este campo no es reciente, pues según Zhang *et al.* (2014), la primera patente de películas de empaque biodegradables data del año 1950 [1]. Por su parte, la comunidad científica ha reaccionado con diversas investigaciones para obtener materiales provenientes de fuentes renovables, que sean biodegradables, y que posean características que puedan competir con los materiales sintéticos. Por mencionar algunos ejemplos de, Sessini *et al.* (2016) obtuvieron películas comestibles totalmente biobasadas usando almidón de patata plastificado con glicerol y reforzado con catequina y nanocristales de almidón. En este estudio, se mejoraron las propiedades mecánicas de las películas comestibles bionanocompuestas ternarias. Además, los materiales obtenidos fueron completamente compostables, con un potencial de aplicaciones para la industria del envase [8]. Por otro lado, Machado Azevedo *et al.* (2017), obtuvieron mezclas de polímeros con propiedades mejoradas mediante la sustitución parcial del almidón de maíz por proteína de suero de leche. Esta formulación permitió obtener películas homogéneas, estables a la descomposición térmica, resistente y menos flexible respecto a las de almidón termoplástico puro; además de biodegradables, ya que se determinó una fuerte adhesión entre la matriz de almidón y las proteínas de suero de leche [9]. Finalmente, en un estudio reportado por Ramakrishnan *et al.* (2018), se sintetizan bioplástico utilizando queratina de plumas de pollo, para producir películas. Con el proceso reportado, se obtuvieron materiales bioplásticos biodegradables, con buenas propiedades mecánicas y térmicas [10].

Como se puede observar, la investigación en materiales alternativos a los provenientes de fuentes fósiles, es variada y extensa. En este sentido, una de las alternativas para obtener polímeros de fuentes renovables ha sido la obtención de materiales basados en biopolímeros, como por ejemplo polisacáridos, proteínas, lípidos y sus derivados [1]. Sin embargo, el relativo alto costo respecto a los materiales sintéticos, y su bajo desempeño en cuanto a propiedades finales (ej.: mecánicas, barrera, etc.) ha dificultado su aceptación y reemplazo de los materiales provenientes del petróleo. Pese a esto, la demanda de nuevos consumidores y la apertura de nuevos mercados para materiales que sean amigables para el medio ambiente, impulsan a continuar con la investigación y desarrollo de estos “nuevos” materiales, buscando que sus propiedades sean adecuadas para diferentes aplicación, y que además sean biodegradables, y provenientes de fuentes renovables [11], [12]

De esta manera, cada vez más se utilizan recursos renovables para la producción de polímeros. Según menciona Zhu *et al.* (2016) los monómeros tales como dióxido de carbono, terpenos, aceites vegetales e hidratos de carbono pueden ser usados como materias primas para la fabricación de una variedad de materiales y productos sostenibles, que incluyen elastómeros, plásticos, hidrogeles, productos electrónicos flexibles, resinas, polímeros de ingeniería y materiales compuestos. Para ello, se requiere una catálisis eficiente para producir los monómeros respectivos y facilitar las polimerizaciones de los futuros materiales [13].

Dentro de este contexto, existen diversos términos relacionados al campo de los materiales que no se sintetizan del petróleo, cuyas definiciones se describen a continuación:

1.2. Definiciones

1.2.1. Materiales bioplásticos

Según European Bioplastics, un material plástico se define como “bioplástico” siempre y cuando sea biobasado, biodegradable o ambos [14].

1.2.2. Materiales biobasados

Por un lado, los polímeros biobasados son materiales que provienen de fuentes renovables como cereales, maíz, patatas, caña de azúcar, remolacha, yuca, tapioca y aceites vegetales [15]. Estos materiales se pueden producir mediante sistemas biológicos (es decir, microorganismos, plantas y animales) o pueden ser sintetizados químicamente a partir de materiales biobasados o biomasa [16]. La norma europea EN 16575, define a los materiales “biobasados” como aquellos derivados de la biomasa, por lo que los productos biobasados pueden ser parcial o totalmente derivados de la biomasa [14], [17]. La biomasa se define como un material de origen biológico, exceptuando el material incrustado en las formaciones geológicas y/o fosilizado [17]. Ejemplos de estos materiales son el papel, la madera y plásticos como el polímero láctico (PLA).

1.2.3. Materiales biodegradables

Por otro lado, los polímeros biodegradables son materiales susceptibles a degradarse en pequeñas moléculas, entre ellas agua, metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) y biomasa, por acción de los microorganismos, bajo condiciones específicas. Estos polímeros biodegradables pueden provenir de fuentes renovables, así como también de recursos fósiles [18], [19]. Según las especificaciones de AENOR (Asociación Española de Normalización), en referencia a materiales biodegradables, la biodegradabilidad es una descomposición de un compuesto químico orgánico por microorganismos en presencia de oxígeno (para generar dióxido de carbono, agua, sales minerales en cualquier elemento presente (mineralización) y nueva biomasa. También, esta degradación puede darse en ausencia de oxígeno para dar dióxido de carbono, metano, sales minerales y nueva biomasa [20].

Además, un material puede ser biodegradable pero no necesariamente compostable, es decir, que sirva para hacer compost (abono orgánico). La diferencia radica en que los tiempos de degradación deben ser más cortos; en otras palabras, para que pueda considerarse compostable, un material debe biodegradarse a la vez que el resto de materia orgánica que llega a una planta de compostaje.

1.2.4. Materiales compostables

Según la ASTM (Sociedad Americana para Pruebas y Materiales, por sus siglas en inglés), un plástico compostable es un material que sufre degradación por procesos biológicos durante el compostaje para producir CO_2 , agua, compuestos inorgánicos y biomasa. Este proceso debe darse a una velocidad consistente con otros materiales compostables conocidos y no debe dejar residuos visibles, distinguibles o tóxicos. Además, la normativa define al proceso de compostaje como un proceso que controla la descomposición biológica y la transformación de materiales biodegradables en humus o compost, y da como resultado la producción de dióxido de carbono, agua, minerales y materia orgánica estabilizada (compost) [20]–[22]. Por ejemplo, un árbol es biodegradable, pero en sentido estricto de la norma puede no ser compostable. De este modo, un material compostable debe desintegrarse en un determinado plazo en las condiciones de una planta de compostaje (a temperatura entre 55 y 60 °C) [22].

Lo que se busca, de cara a la reducción de desechos sólidos, es que un material cumpla su ciclo de vida cerrado, para migrar hacia una economía circular. Es decir, que los materiales de mayor interés industrial son aquellos que sean compostables y además biodegradables. Estos materiales no deben generar residuos visibles ni tóxicos, y el

contenido de metales pesados debe estar por debajo de lo máximos permitidos por la legislación correspondiente, que se encuentran también normalizados [23]–[25].

1.3. Clasificación general de los plásticos

De manera general, la familia de plásticos puede se puede dividir en cuatro grupos como muestra la Figura I.1. Se puede distinguir que existen cuatro puntos principales de clasificación. Materiales provenientes de recursos fósiles, materiales biobasados, materiales biodegradables y materiales no biodegradables.

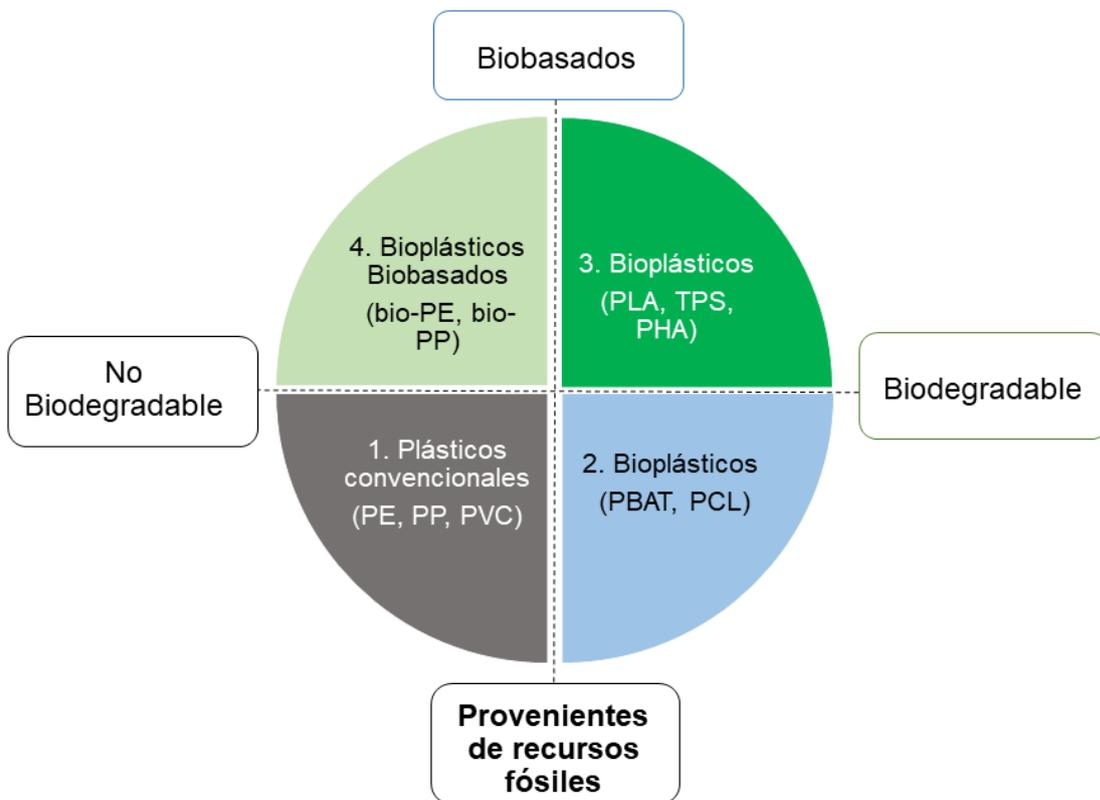


Figura I.1. Clasificación general de los materiales plásticos
Adaptado de: [14].

Los cuadrantes de la Figura I.1 se distribuyen de la siguiente manera:

1. El primer cuadrante está reservado para la conjunción de los materiales provenientes de recursos fósiles y que no son biodegradables, el cual

corresponden a los plásticos convencionales, entre ellos los “commodities” como PE, PP, PET, PVC, mencionados anteriormente.

Los tres cuadrantes restantes son ocupados por los denominados bioplásticos, entre los que se pueden encontrar a:

2. Plásticos que son biodegradables y que provienen de recursos fósiles. Son un grupo pequeño respecto a los otros tres. En este grupo, se pueden encontrar al polibutilén adipato tereftalato (PBAT) y la polie-caprolactona (PCL), entre otros. Se utilizan principalmente en combinación con almidón u otros bioplásticos para mejorar sus propiedades de biodegradabilidad y propiedades mecánicas.
3. Plásticos que son biodegradables y que provienen de recursos renovables. En este grupo se encuentran materiales como el poliácido láctico (PLA), los almidones termoplásticos (TPS), la familia de los polihidroxicanoatos (PHAs) y el polibutilén succinato o politetrametilén succinato (PBS).
4. Plásticos que no son biodegradables y que provienen de recursos renovables. Estos materiales son materiales sintéticos, generalmente “commodities” pero que se obtienen de fuentes diferentes al petróleo. Generalmente se sintetizan a partir de bioetanol (que proviene del proceso de fermentación de la caña de azúcar), el cual se produce en gran escala en Brasil. El bioetanol es usado para producir etileno, y con esto se pueden obtener los plásticos denominados “bio”. En este cuadrante se pueden encontrar, además, materiales como el Bio-PET (que contiene un 20 % de material biobasado ya que está formado por monoetilenglicol y ácido tereftálico, donde el monoetilenglicol se obtiene a partir de la caña de azúcar), bio-PE (que se obtiene del etileno procesado de la caña de azúcar), bio-Poliamida – PA (que se obtiene del aceite de ricino), entre otros [14], [26].

De esta manera, los plásticos con base bio (bio-PE, bio-PP o bio-PET, entre otros) poseen las mismas propiedades y características que sus similares sintéticos provenientes del petróleo, y también pueden ser reciclado de manera similar con los procesos establecidos. La ventaja, sin embargo, radica en que además de provenir de fuente renovables, disminuyen la huella de carbono ligados a su obtención y síntesis [27].

1.4. Plásticos biodegradables

1.4.1. Clasificación

Los materiales netamente biodegradables se pueden clasificar en tres tipos, de acuerdo con su síntesis y proveniencia: polímeros que provienen de la biomasa, polímeros que provienen de fuentes microbianas y polímeros sintetizados químicamente con monómeros provenientes de fuentes agroindustriales, como muestra la Figura I.2.

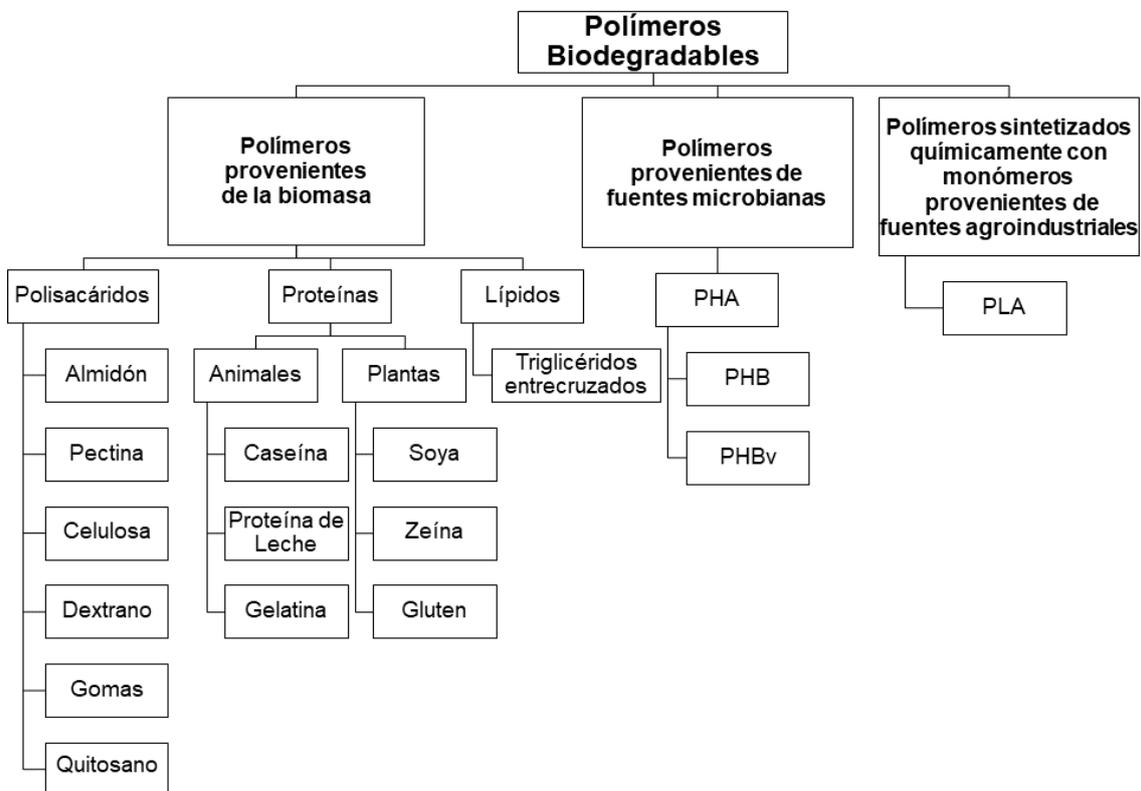


Figura I.2. Clasificación de los materiales biodegradables según su origen
Fuente: [28].

Khan *et al.* (2017) sostiene que los recursos más comúnmente disponibles para polímeros son de origen marino y agrícola, por ejemplo los polisacáridos (entre ellos almidón, celulosa, gomas, quitosano), las proteínas (entre ellas las provenientes de animales como la caseína, el suero de leche, gelatina y por otro lado las provenientes de las plantas como la zeína, soja, gluten) y finalmente los lípidos [28], [29].

De todas estas fuentes, el almidón se ha enfocado principalmente en el desarrollo de bioplásticos desde hace muchos años. Por otro lado, la celulosa es la materia prima más abundantemente disponible y un biopolímero económico presente en el material vegetal. Por su parte, las proteínas y lípidos tienen un alto potencial para formulación de materiales debido a su alto potencial para formar enlaces en función del interés final, ya que pueden desarrollar los enlaces en diferentes lugares [28], [30]–[32]

Respecto a los polímeros que provienen de fuentes microbianas, estos materiales se obtienen a partir de la fermentación microbiana de polisacáridos. Por este método, comúnmente se extraen polímeros como polihidroxialcanoatos (PHA), polihidroxibutirato (PHB) y polihidroxibutirato cohidroxivalerato (PHBv) [33]–[36].

En relación a los polímeros sintetizados químicamente con monómeros provenientes de fuentes agroindustriales, dentro de este grupo se incluye al PLA, el cual se encuentra disponible en productos comerciales como botellas de agua, cubiertos descartables, etc, y además está generando un alto potencial para la producción comercial de material de embalaje renovable [15], [28], [37].

Por otro lado, Zhang, Rempel y Liu (2014), clasifican a los materiales naturales, provenientes de fuentes renovables, y cuyo uso se destinaría a envases y embalajes, en cuatro categorías [1]:

- Biopolímeros hidrocoloides
- Lípidos
- Resinas y,
- Composites

Dentro de los biopolímeros hidrocoloides, se encuentran los polisacáridos como la celulosa, el almidón, pectina, goma de algas; y las proteínas como gluten de trigo, proteínas de soya, zeína, caseína, entre otros. Dentro de los lípidos podemos encontrar: ceras como aceites minerales, parafinas, cera de abejas, goma laca; acilgliceroles y ácidos grasos. Por su parte, dentro de las resinas se pueden encontrar goma laca y resinas de árboles. Finalmente, los composites contienen lípidos e hidrocoloides en forma de capas o en emulsión [1], [32].

Si bien, todos estos materiales referidos por Zhang, Rempel y Liu (2014), son de origen natural, y por tanto provienen de fuentes renovables, no todos son susceptibles a ser producidos a escala industrial, debido en gran medida a las limitaciones a la hora de procesarlos. Además, las propiedades inherentes a estos materiales juegan un papel muy importante a la hora de pensar en su industrialización.

1.4.2. Datos de producción de los plásticos biodegradables

Entre los polímeros biobasados que se comercializan actualmente, aquellos derivados de los recursos agroindustriales son los más económicos, tales como el almidón, en su forma de almidón termoplástico [8]. Según Flieger *et al.* (2003), algunos de los plásticos biodegradables que se comercializan de manera exitosa se basaban en la síntesis química (tales como el ácido poliglicólico, el ácido poliláctico (PLA), la polie-caprolactona, y el alcohol polivinílico), junto con otros productos provenientes de la fermentación microbiana (poliésteres y polisacáridos neutrales) o provenientes de productos naturales modificados químicamente (como el almidón, la celulosa, la quitina o la proteína de soya) [16].

De manera general, los bioplásticos pueden tener menor desempeño que los plásticos sintéticos tradicionales, debido a sus características inherentes [15], [38]–[40]. Sin embargo, muchos de los materiales citados se han posicionado en el mercado global, debido a sus propiedades particulares, unos como materiales puros, como es el caso del PLA, y otros como mezcla de materiales biodegradables, como es el caso de los TPS comerciales, que suelen contener PBAT y PCL [41]–[44]. De este modo, cada vez más, la industria busca alternativas a los materiales sintéticos provenientes del petróleo.

De este modo, la Figura I.3 presenta la producción a nivel mundial de bioplásticos, la cual asciende a 2.11 millones de toneladas, para el año 2020. La figura muestra que alrededor de un 41.9 % son materiales bioplásticos no biodegradables. Se observa además que las mezclas con almidón representan el 18.7 % del total de producción, igual porcentaje a la referida para la producción del PLA. Estas mezclas con almidón ocupan el primer lugar de mayor producción de los bioplásticos [45].

Estos datos muestran la gran importancia que va ganando el almidón termoplástico, en el mercado mundial. Si se comparan los datos del 2014, dentro del grupo de materiales biodegradables, las mezclas con almidón ocuparon el cuarto lugar en mayor producción con un valor del 10.0 % de la producción total de bioplásticos, por debajo del PLA (12.2 %), poliésteres biodegradables (13.0 %) y del bio-PET (35.4 %) [46].

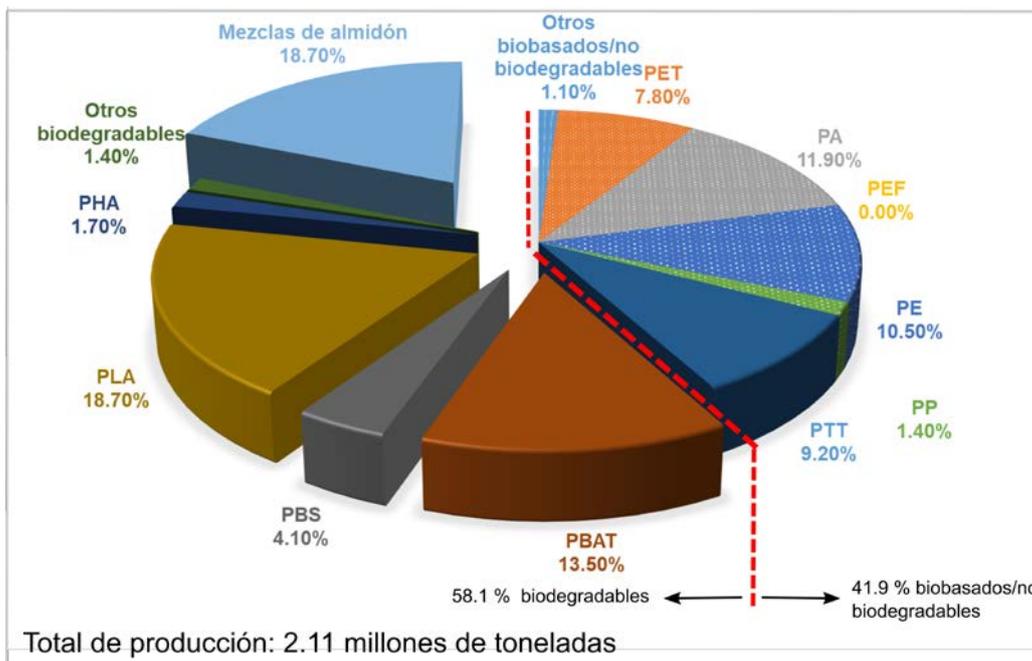


Figura I.3. Producción mundial de bioplásticos para el 2020
Adaptado de [45].

Según el reporte de European Bioplastics, la industria de bioplásticos es un sector joven en potencial crecimiento. El interés particular en los bioplásticos radica en el área económica y ambiental. Debido a su potencial interés, cada vez más se asignan recursos dedicados al desarrollo e investigación en este sector.

La Figura I.4 presenta datos proyectados a 2025, referentes a la producción mundial de bioplásticos. Los datos muestran que el mercado global crecerá en un 36 % respecto a los datos recopilados para el 2020. Esto es, la producción de bioplástico pasará de 2.11 millones de toneladas producidas en 2020, a 2.87 millones de toneladas para el 2025 [45]

Respecto a los plásticos netamente biodegradables, la producción se estima que tenga un crecimiento del 47 % en el mismo período de tiempo. Respecto al balance entre materiales biodegradables y no biodegradables, los datos muestran que la proporción de producción disminuye a 37.3 % para los no biodegradables, mientras que aumenta al 62.7 % para biodegradables, en los 5 años proyectados.

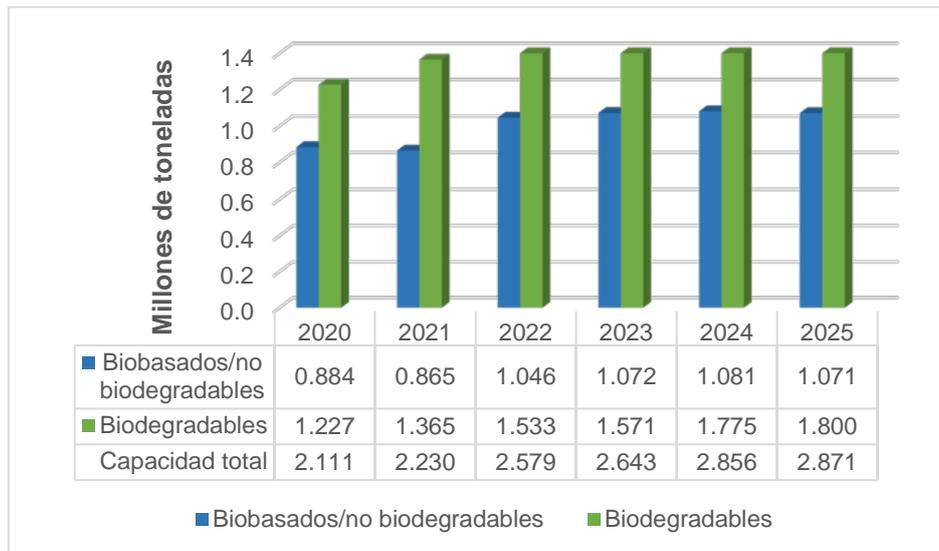


Figura I.4. Proyección mundial de la capacidad de producción de bioplásticos
Adaptado de: [45].

Finalmente, respecto a los usos de los bioplásticos, la Figura I.5 muestra los datos de producción mundial de bioplásticos, relacionados al sector de aplicación, en el 2020. Se puede evidenciar que el sector de empaque y embalajes es el mayor consumidor de materiales bioplásticos, con un 47 % del total de la producción. Los otros sectores como el textil, sector del automóvil y de transporte o bienes de consumo ocupan entre el 3 % y 12 % del total de materiales bioplásticos [45]. Estos datos reflejan la importancia, cada vez mayor, de los bioplásticos en sectores ligados a empaques flexibles y rígidos.

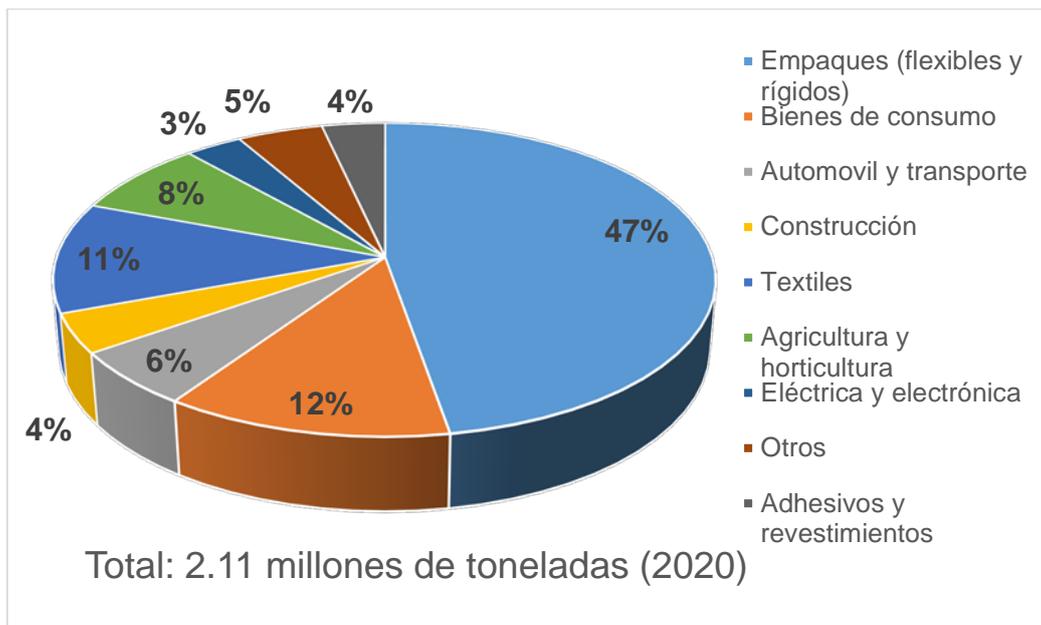


Figura I.5. Producción mundial de bioplásticos según el sector de aplicación
Adaptado de: [45].

1.5. Principales plásticos biodegradables

En los siguientes numerales, la revisión bibliográfica se centrará a los materiales biodegradables más utilizados comercialmente, provenientes tanto de fuentes renovables como no renovables.

1.5.1. Ácido poliláctico o poliácido láctico(PLA)

El poliácido láctico (PLA) es un plástico 100 % bio-basado y biodegradable. Es un material rígido con propiedades mecánicas que son comparables con poliestireno (PS) y tereftalato de polietileno (PET). Entre otros, el PLA es el polímero biobasado y biodegradable más utilizado en la industria del envasado de alimentos [37], [47].

El PLA, se trata de un poliéster alifático lineal que se obtiene mediante polimerización por apertura del anillo del dímero cíclico del ácido láctico, o por polimerización del ácido láctico. Los monómeros de partida se obtienen por fermentación o por síntesis química. El ácido láctico es una molécula que existe como dos estereoisómeros: D(-) y L(+) [37], [48]. La Figura I.6 muestra la estructura molecular de estos compuestos, (monómero, dímero y polímero). Este material es el primer polímero sintético biodegradable obtenido a partir de recursos naturales renovables. El PLA se basa en el ácido láctico que usa la dextrosa (glucosa sin refinar) del maíz o la remolacha como materia prima para la fermentación. El ácido láctico Figura I.6-a es el monómero básico para la producción de PLA (Figura I.6-c).

Existen dos rutas principales para producir poliácido láctico a partir del monómero de ácido láctico: La primera ruta implica la eliminación de agua de condensación mediante el uso de disolvente a alto vacío y temperatura, lo que produce un polímero de peso molecular de bajo a intermedio. El polímero resultante, se puede usar solo o acoplado a isocianatos, epóxidos o peróxidos para producir una amplia gama de pesos moleculares, en función de su aplicación [16].

Otro método de obtención, y el más común, es eliminar el agua en condiciones más leves, sin solvente, para producir un dímero intermedio cíclico, denominado lactida (Figura I.6-b). Este compuesto intermedio se purifica fácilmente por destilación al vacío. Luego, la polimerización por apertura del anillo del dímero se realiza bajo calor, sin la necesidad de solvente. Se suelen usar catalizadores metálicos, comúnmente octoato de estaño, y la temperatura no suele sobrepasar los 200 °C. Al controlar la pureza del dímero, es posible producir una amplia gama de pesos moleculares [16], [37], [49].

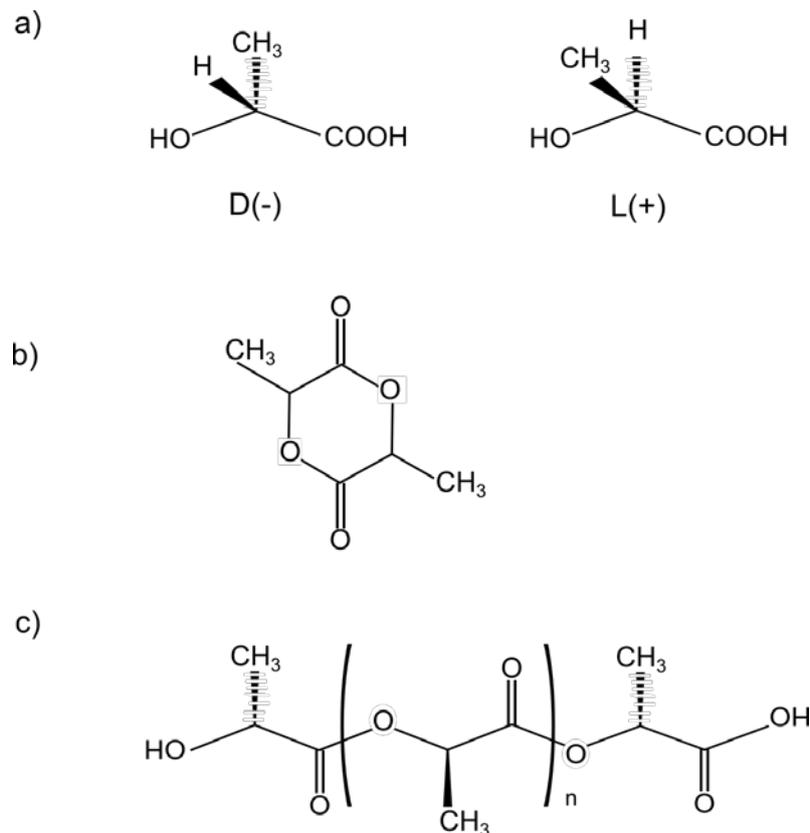


Figura I.6. Estructura molecular de: a) estereoisómeros del ácido láctico, b) dímero cíclico del ácido láctico y c) PLA
Adaptado de: [50].

El PLA no es un polímero nuevo, dado en 1932, Carothers obtuvo un producto de bajo peso molecular al calentar ácido láctico al vacío. A raíz de este hecho, DuPont y Ethicon han centrado sus esfuerzos en la fabricación de suturas de grado médico, implantes y aplicaciones controladas de liberación de fármacos [16]. Esto hace del PLA un polímero versátil que tiene diversas aplicaciones tanto en la industria textil, como en la medicina, la producción de ropa, alfombras, mobiliario interior y exterior, geotextiles, bolsas, sistemas de filtración e incluso ingeniería biomédica de los tejidos [16], [51]. Sin embargo, su mayor aplicación se encuentra en el campo del empaque y embalaje. Dado que la mayoría de los grados de PLA son fácilmente compostables industrialmente para espesores entre 2 y 3.2 mm (dependiendo de la calidad), el PLA se emplea mucho para la fabricación de productos de embalaje compostables [47].

Las principales características que presenta el PLA son: un módulo de Young ajustable entre 350 y 2800 MPa, una temperatura de fusión de 150 °C y tiempo de degradación 18-24 meses [16]. Los beneficios específicos del PLA en aplicaciones de envasado son su transparencia, brillo, rigidez, capacidad de impresión, procesabilidad y excelente barrera al aroma. Además, este material es aprobado para el contacto directo con

alimentos, por lo que se pueden encontrar diversas aplicaciones en productos de embalaje [47], [52].

Las películas de PLA son transparentes y se utilizan como materiales puros (sin mezclas) en aplicaciones de envasado de diversos productos, por ejemplo, el BOPLA (PLA orientado biaxialmente, por sus siglas en inglés), el cual, en el envasado de vegetales y frutas cortadas, puede reemplazar las películas de BOPP (polipropileno orientadas biaxialmente). También se encuentra en presentación de lámina, actuando como una película de barrera. Las películas de PLA no son flexibles (como las películas de LDPE), sino más bien son comparables a las películas de PET y celofán, dado su carácter rígido y baja resistencia al desgarro [47]. También, el PLA se usa frecuentemente en combinación con otros polímeros biodegradables para mejorar algunas propiedades como la rigidez y la resistencia, y también para reducir los costos [37], [53]; o también se lo mezcla con aditivos específicos para mejorar ciertas propiedades requeridas, como por ejemplo retardantes a la llama para obtener PLA con propiedades de resistencia térmica y resistencia a la llama [54], [55].

Uno de los inconvenientes relacionados con el PLA es que, sin materiales de barrera adicionales, el PLA no es adecuado para el envasado de productos sensibles al agua que se almacenarán durante períodos más largos (por ejemplo: galletas, pan o alimentos para congelar). Estos productos necesitan una alta barrera de vapor de agua y generalmente se embalan en película de PE [47]. Además, de las pobres propiedades barrera del PLA, este material también presenta otras desventajas como la sensibilidad a la degradación térmica y pobres propiedades mecánicas, las cuales dificultan su explotación industrial [37], [53].

Las bandejas PLA son altamente comparables a las bandejas de poliestireno (PS) y se pueden usar para empacar frutas y vegetales. En esta aplicación, las propiedades de barrera no son importantes. Los envases termoformados de PLA también son muy adecuados para reemplazar PS en tazas de productos lácteos, además que la alta rigidez del PLA, permite una reducción en el grosor de la pared de los productos y el envase puede ser directamente compostado. Si se requiere mayor reducción de peso, también se pueden usar bandejas y vasos PLA espumados [47].

Por otro lado, el PLA puede usarse para la producción de botellas que tienen un aspecto muy similar a las botellas de PET, pese a que esta aplicación no suele ser promovida activamente por los productores de PLA, dado que las propiedades barrera (mayor permeabilidad al agua) no son suficientes para reemplazar el PET en aplicaciones de larga vida útil [47]. Si se requiere hacer uso en el envasado de bebidas y refrescos, se debe añadir una capa de barrera adecuada (material multicapa).

Entre otras aplicaciones de este material se encuentra: bolsas de té, cápsulas de café y artículos de servicio de alimentos de un solo uso (tazas, platos y cubiertos). En todas estas aplicaciones, el PLA reemplaza a los plásticos sintéticos tradicionales como el PS,

PP, PE o PET, con la consiguiente ventaja que son productos directamente compostables, las cuales pueden desecharse después de su uso, aún combinados con alimentos o desechos de servicio de alimentos, para el correspondiente proceso de degradación, sin separación de componentes [47].

1.5.2. Almidón termoplástico (TPS)

El TPS está ganando interés entre el sector industrial, sobre todo para su uso en aplicaciones donde la biodegradabilidad es un factor importante, tales como empaques y embalajes, productos desechables de limpieza y productos de uso sanitario [56]. Además, es muy demandado en sectores como el agrícola para usos en películas de acolchado, artículos de servicio, bolsas de basura para desechos verdes y bolsas de transporte. La ventaja que se busca con formulaciones que contengan TPS es que los productos se puedan compostar en el suelo, instalaciones de digestión anaeróbica, agua dulce o ambiente marino [47].

El TPS proviene de la plastificación de la molécula de almidón. El almidón es una forma de almacenamiento de glucosa en las plantas y es una macromolécula compuesta de dos polisacáridos: la amilosa y la amilopectina. En la amilosa, las unidades de glucosa se unen mediante un enlace α -D-(1,4) glucosídico en cadenas rectas, y en la amilopectina las cadenas de glucosa son altamente ramificadas, con enlaces α -D-(1,4) glucosídico y α -D-(1,6) glucosídico, como muestra la Figura 1.7 [57], [58]. La proporción de amilosa:amilopectina generalmente es de 25:75, aunque puede variar entre un 14-27 % de amilosa y entre 73 – 86 % de amilopectina, según la fuente de procedencia del almidón. La cantidad de amilosa y amilopectina puede afectar significativamente las propiedades del almidón. La Figura 1.7 presenta las estructuras moleculares de estos componentes [28].

Su proveniencia de recursos agroindustriales, y por tanto renovables, hacen que este material sea económicamente atractivo y de características amigables con el medio ambiente. Sin embargo, las deficiencias en ciertas propiedades retrasan el uso extensivo de este material [59], [60].

Según Flieger et al (2003), hay tres maneras en que el almidón se puede usar para la producción de plásticos biodegradables. La primera es mediante la mezcla de almidón con otros plásticos tradicionales, provenientes de fuentes fósiles. En esta aplicación, el almidón se encuentra en proporciones bajas; donde, la principal característica que se busca en estas mezclas es la de conferirle propiedades de biodegradabilidad. La segunda manera se obtiene al preparar composites con un contenido de almidón superior al 50 %. Este material, según el autor, exhibe propiedades similares a los plásticos convencionales, pero con la consiguiente ventaja de que su precio es menor.

Finalmente, la tercera forma de preparación de almidón para obtener plásticos biodegradables utiliza el proceso de extrusión de mezclas de almidón granular, con un plastificante, que puede ser proteína de soja glicerol, alginato, lignina, sustancias húmicas, urea, sacarosa, cloruro de amonio, glicerol, sorbitol, entre otros [8], [16], [40]. A este material se le denomina almidón termoplástico o TPS (thermoplastic starch, por sus siglas en inglés). Este material presenta propiedades aceptables para ciertas aplicaciones, pero no llegan a alcanzar o superar las propiedades de los plásticos sintéticos tradicionales.

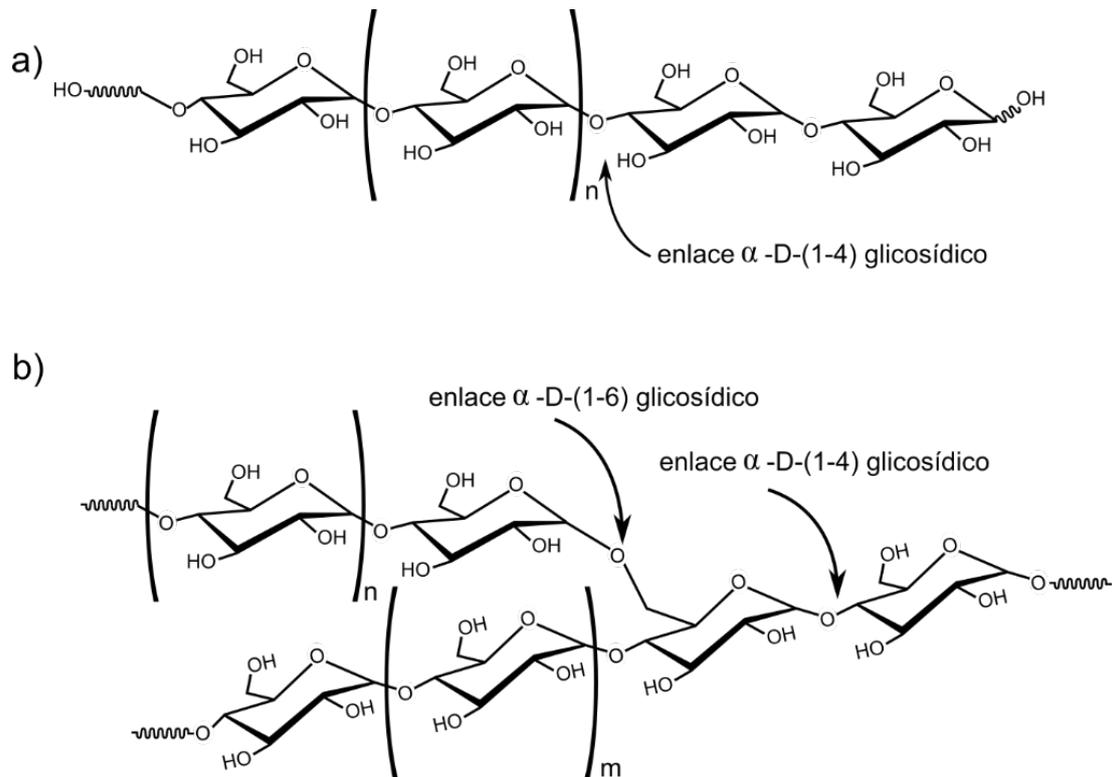


Figura I.7. Estructura molecular de: a) amilosa y b) amilopectina

Adaptado de: [60].

En general, el almidón y los plásticos sintéticos son incompatibles ya que no se mezclan fácilmente, dando lugar a un producto no homogéneo. Por esta razón el almidón debe mezclarse químicamente cuando se trabaja con polímeros sintéticos. Este proceso permite reducir el precio de los plásticos sintéticos y aumentar la biodegradabilidad del producto final [16], [61].

El desarrollo de los materiales basados en TPS todavía es limitado debido a su fragilidad, baja resistencia al agua y dependencia de las propiedades mecánicas con la humedad ambiental [9]. Por este motivo, los plásticos a base de almidón son mezclas

complejas de almidón con poliésteres compostables (como PLA, PBAT, PBS, PCL y PHA) combinados con aditivos como plastificantes y compatibilizantes. En este sentido, no todas las mezclas de almidón pueden usarse para aplicaciones en contacto con alimentos, ya que pueden contener varios materiales biodegradables con capacidad de migrar fuera de la mezcla de almidón, y contaminar el producto [41], [44], [47].

La presente tesis se basa en formulaciones basadas en TPS, por lo que en el Capítulo 2 se amplía la información respecto a este material.

1.5.3. Polihidroxi alcanosatos (PHAs)

Los polihidroxi alcanosatos (PHAs) son poliésteres lineales producidos en la naturaleza por fermentación bacteriana a partir de fuentes naturales renovables como el azúcar o los lípidos. Estos poliésteres generalmente están compuestos por monómeros simples de la cadena de carbono. Aproximadamente 90 poliésteres, con diversas propiedades, se identifican como compuestos de almacenamiento intracelular [16], [28]. La estructura molecular de este tipo de poliésteres se puede observar en la Figura I.8-a.

Los PHAs son poliésteres que se acumulan naturalmente como gránulos intracelulares de almacenamiento de carbono y energía, en ciertas bacterias, cuando los organismos se enfrentan a una limitación o desequilibrio de nutrientes. Estas reservas se pueden movilizar en un momento posterior para proporcionar energía para el crecimiento cuando regresen condiciones más favorables. Muchos microorganismos producen en exceso poliésteres y polisacáridos neutros siempre que tengan acceso a una fuente de carbono [16], [62]. Los materiales obtenidos, por tanto, son fácilmente biodegradables y se obtienen a partir de recursos renovables. Existen procedimientos industriales ya establecidos para producir PHAs; sin embargo, la bacteria *Ralstonia eutropha* convierte el azúcar directamente en plástico [16], [28], [63].

El interés en los PHAs se ha desarrollado más allá de los productos plásticos, y sus aplicaciones incluyen el sector de productos químicos y el mercado de alimentación [62]. Los plásticos PHAs tienen una amplia gama de propiedades industrialmente útiles lo que permite que sean utilizados tanto en aplicaciones técnicas como en productos básicos. En un extremo del rango de propiedad, los plásticos son semicristalinos con propiedades similares al polipropileno. En el otro extremo del rango, los PHAs son elastoméricos, similares al caucho natural. Industrialmente, los plásticos PHAs pueden extruirse en películas, moldearse o recubrirse sobre otros sustratos, utilizando equipos de procesamiento convencionales. Además, este material puede prepararse en forma de látex o en forma de polvos secos listos para el procesamiento en estado fundido [16].

Las propiedades de los PHAs son más versátiles que las del PLA, debido a que son polímeros isotácticos, de elevado peso molecular y semicristalinos. Además, Los productos hechos de PHAs pueden ser compostados después de su utilización. Por lo que se transforman en agua y CO₂ por un proceso de descomposición oxidativo mediado por la acción catabólica de diversos microorganismos [64].

Dentro de la familia de los PHAs, se encuentra el poli-3-hidroxi-butirato (PHB) o ácido polidroxibutírico y el poli(hidroxi-butirato-valerato) (PHBV) o poli(hidroxi-butirato-co-hidroxi-valerato).

El PHB, es un homopolímero compuesto de unidades repetitivas de R-3-hidroxi-butirato, y constituye el material más estudiado de la familia de PHAs. Su estructura molecular se presenta en la Figura I.8-b. Este material también es un poliéster que se acumula naturalmente a manera de reserva de energía, en una amplia gama de microorganismos, tales como *Azotobacter chroococcum*, *Bacillus mycoides* y en la bacteria *Ralstonia eutropha* (*Alcaligenes eutrophus*) que acumula PHB en forma de gránulos de almacenamiento [16]. También se puede producir en plantas, como un coproducto de la biomasa lignocelulósica, o en aceite de semillas, por la expresión de una vía biosintética de un gen bacteriano. El interés en la producción basada en plantas ha sido impulsado por la posibilidad de acumular PHB dentro de materiales lignocelulósicos, de modo que la materia prima vegetal resultante podría usarse para la producción conjunta de polímero y energía [62].

El PHA y el PHB pueden ser materiales termoplásticos o elastoméricos, con puntos de fusión que varían de 40 °C a 180 °C y una temperatura de transición vítrea alrededor de los 5 °C. El tipo más común de PHA es el PHB; el cual tiene propiedades similares a las del polipropileno, aunque es un polímero altamente cristalino (55-80 %) y por tanto más rígido y más frágil que el material sintético. El peso molecular de PHB difiere según el organismo, las condiciones de crecimiento y el método de extracción, y puede variar de aproximadamente 50.000 a más de un millón. También, las propiedades del PHB se pueden modificar en función de la aplicación requerida. La temperatura de degradación térmica se sitúa cerca de la temperatura de fusión, por lo que el rango de temperatura de procesabilidad es estrecho, lo que constituye el principal problema de este material [36], [65].

PHB presenta una variedad de propiedades que son apropiadas para el envasado en el campo alimentario, tales como biodegradabilidad, actividad óptica y buenas propiedades de barrera. También se pueden usar en el sector del envase y embalaje, como films para agricultura o bolsas de supermercado. Además, el PHB es un material biocompatible y no tóxico, por lo tanto, se puede implantar en el cuerpo sin causar inflamaciones, por lo que se usa para aplicaciones biomédicas como filamentos para suturas, sustratos de medicamentos o para el crecimiento celular por su biocompatibilidad [16], [37], [66].

Pese a esto, una desventaja es que su precio es muy alto en comparación con otros polímeros similares derivados del petróleo, debido a su proceso de producción. Flieger *et al.* (2003) señala que hacer 1 kg de PHB de plantas de maíz genéticamente modificadas requeriría aproximadamente un 300 % más de energía que la necesaria para fabricar una cantidad igual de polietileno a base de combustibles fósiles, por lo que el beneficio de usar maíz en lugar de petróleo como materia prima no podría compensar la demanda de energía sustancialmente mayor. Pese a estos inconvenientes, las propiedades termoplásticas y de biodegradabilidad en compost y en diferentes ambientes como agua marina, ha atraído un considerable interés comercial de este material [16].

Por otro lado, el PHBV, cuya estructura molecular se presenta en la Figura I.8-c, se trata de un copolímero del tipo PHB. La copolimerización del PHB con hidroxivalerato (HV) disminuye la cristalinidad y la temperatura de fusión, lo que permite ajustar las propiedades del material final. El PHBV tiene un precio elevado, y se utiliza como material de embalaje, aunque el PHB es el más común, usado para embalajes del campo alimenticio.[67], [68].

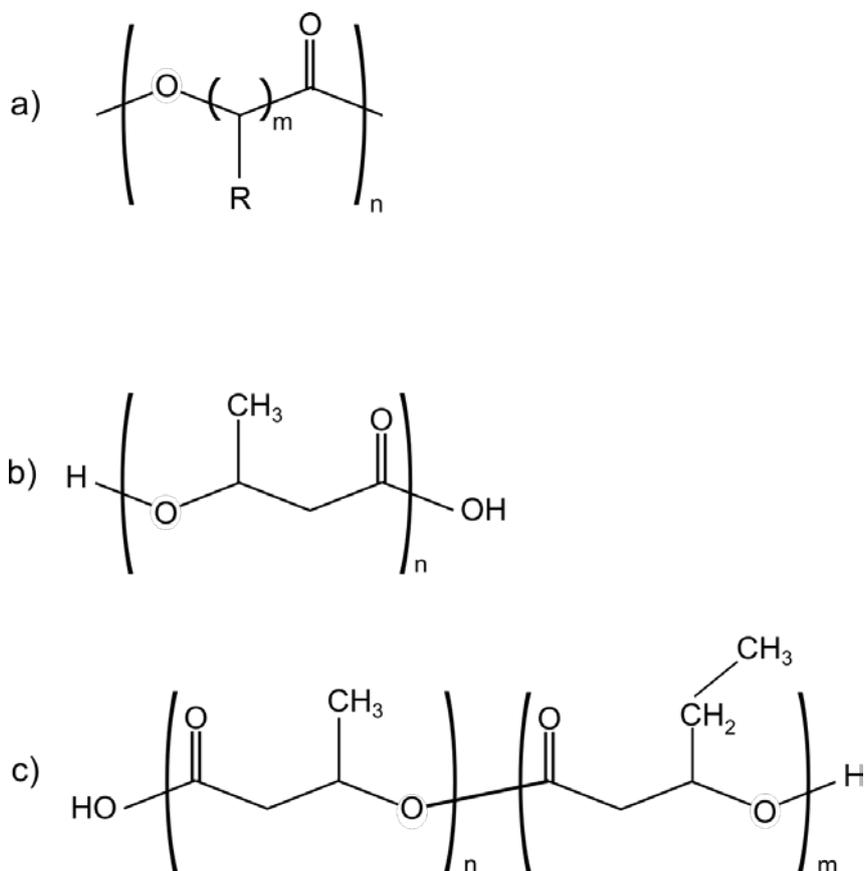


Figura I.8. Estructura molecular de: a) PHAs, b) PHB y c) PHBV
 Adaptado de: [16], [36].

1.5.4. Celulosa

La celulosa es el material renovable más abundante y disponible a nivel mundial, además de ser un biopolímero económico presente en el material vegetal. Es también el componente principal de las paredes celulares de las plantas y tradicionalmente se ha utilizado en forma de madera y fibras de madera como fuente de energía, para materiales de construcción y para prendas de vestir. [28], [60], [69].

El componente básico de la celulosa es la β -D-glucosa ($C_6H_{12}O_6$), cuyas moléculas se unen mediante enlaces β -1,4-O-glicosídicos, para formar la celulosa. En el proceso de polimerización, dos moléculas de glucosa reaccionan para formar la celobiosa (un disacárido formado por dos glucosas unidas por grupos hidroxilo) con la correspondiente eliminación de una molécula de agua. Luego, a partir de la condensación de varias moléculas de celobiosa, se forma la molécula de celulosa, cuya cadena polimérica tiene un peso molecular variable. Las cadenas de celulosa se encuentran muy cerca una de la otra debido a su carácter hidrofílico. Las estructuras moleculares de estos componentes se muestran en la Figura I.9 [60], [70].

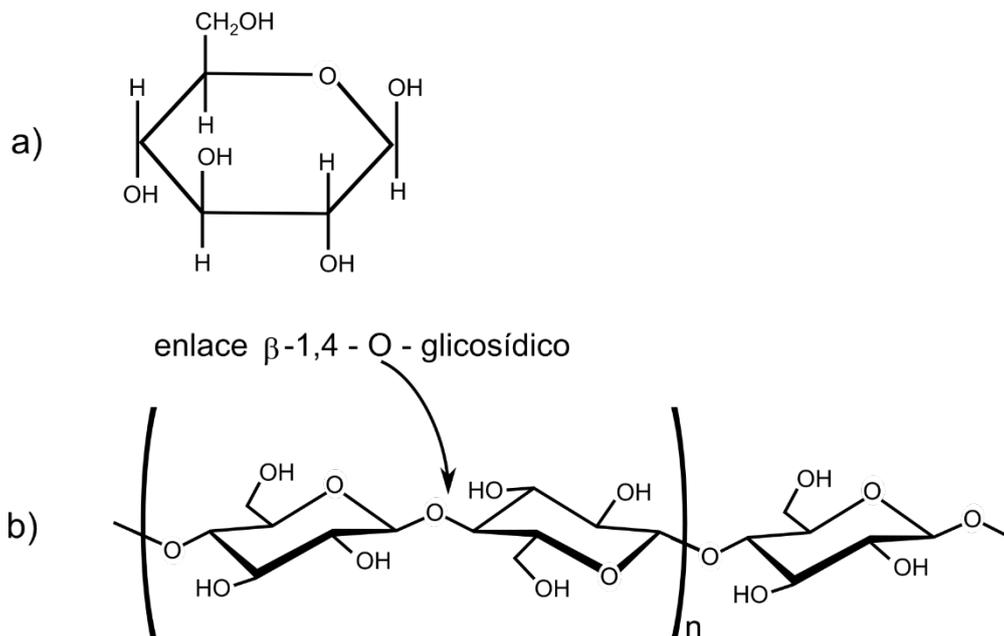


Figura I.9. Estructuras moleculares de: a) β -D-glucosa y b) celulosa

Adaptado de: [71].

La celulosa se puede utilizar como materia prima para la producción de biocombustibles, productos químicos biobasados y materiales biobasados de alto valor añadido. Existen algunos estudios con especial énfasis en composites basados en celulosa debido a sus

propiedades relacionadas con la resistencia mecánica, la biocompatibilidad, la biodegradación y la bioactividad, así como sus aplicaciones potenciales, que incluyen el campo de la biomedicina, tratamiento de aguas y en el campo de materiales funcionales para fotocatalisis [60], [69], [72].

Si se compara con el almidón, la celulosa es relativamente resistente a la biodegradación. Además, los materiales que contienen celulosa de diversas fuentes son todos iguales a nivel molecular debido a que cada molécula de celulosa es un polímero no ramificado de 103-106 unidades de D-glucosa [16].

En el caso de materiales derivados de la celulosa, uno de los más utilizados es el celofán, (el cual también es un polímero natural). Su aspecto es de película muy delgada y se utiliza en el campo de embalaje de alimentos. Entre sus propiedades están las de ser una película fina, con alta resistencia a esfuerzos de tracción y además son muy transparentes, aunque se encuentran de colores diversos en función de la aplicación final. Debido a que este material es un derivado de la celulosa, las películas de celofán no se pueden fundir y esto implica que las películas tengan una excelente estabilidad dimensional [47], [60].

Estas películas de celofán han estado en el mercado durante décadas, aunque su cuota de mercado es pequeña. Las aplicaciones de este material abarcan entre envoltorios de caramelos, películas para envolver flores, envoltorios para cajas de té. Empaque de productos alimenticios (que van desde queso hasta café y chocolate). Además, gracias a su buena estabilidad dimensional, se usa en la fabricación de laminados [47], [70].

La celulosa regenerada, como el celofán, no es un material termoplástico, por lo que solo está disponible como película o fibra (como es el caso de la viscosa). Sin embargo, la celulosa puede ser modificada para volverse termoplástica. Este es el caso del acetato de celulosa, que es un material bastante caro y rara vez se utiliza en aplicaciones de embalaje. El acetato de celulosa es un termoplástico amorfo y translúcido que pertenece a los ésteres de celulosa, el cual se obtiene introduciendo grupos de acetilo en la celulosa (como fibras de algodón o de madera) [60].

Sus aplicaciones giran en torno a elaboración de barnices, en la formulación de adhesivos, como base de película de fotografías, elaboración de filtros de cigarrillos, como fibra textil e incluso en la elaboración de explosivos, además de otras aplicaciones que requieren alto punto de fusión, dureza, claridad y buena resistencia a la luz ultravioleta, productos químicos, aceites y grasa [16], [47].

Otra de las aplicaciones de este material es en la generación de biocompuestos (biocomposites en inglés), es decir materiales que tienen una matriz polimérica biodegradables, a los cuales se les incorpora fibras naturales de celulosa, también llamados "green composites". La ventaja de estos composites frente a los tradicionales

consiste en que sus componentes se obtienen de recursos completamente renovables, y que son fácilmente degradables; frente a los materiales tradicionales que son muy estables y difíciles de descomponer. Las propiedades físicas y mecánicas de los materiales reforzados con celulosa dependen fuertemente de su estructura, relajación y procesos morfológicos, así como de una buena dispersión de la fibra para lograr la minimización de los agujeros [73]–[75].

2. Almidón Termoplástico (TPS)

En los últimos años, la preocupación por el cuidado del planeta ha aumentado debido a los efectos producidos entre otros, por materiales plásticos provenientes de derivados de petróleo. Además, preocupa la reducción de fuentes de crudo y el aumento de los precios de esta materia prima no renovable. Es por ello que cada vez más, las investigaciones actuales apuntan hacia la generación y producción de materiales amigables con el medio ambiente, que provengan de fuentes renovables, que puedan ser biodegradables y que no causen gran impacto el momento de desecharlos; con el fin de buscar alternativas a los materiales plásticos tradicionales, derivados del petróleo [60], [76].

En este contexto, el almidón es la principal fuente de almacenamiento en recursos botánicos (cereales, legumbres y tubérculos), lo que lo convierte en una materia prima ampliamente disponible en la tierra. Industrialmente se encuentra en aplicaciones en campos como alimentos, papel, textiles y adhesivos. Dentro de los polímeros naturales, el almidón es considerado como un material prometedor en cuanto a prestaciones de termoplaticidad y biodegradabilidad, por lo que algunas investigaciones centran sus esfuerzos en desarrollar materiales eco-amigables y biodegradables. Así, el almidón se presenta como una alternativa viable y muy atractiva la producción de bioplásticos y materiales biocompuestos, debido a su abundancia, fácil disponibilidad, proveniencia de fuentes renovables y su bajo precio [1], [60], [77], [78].

Por sí solo, el almidón no es un verdadero polímero termoplástico, pero puede ser procesado después de su gelatinización mezclándolo con un plastificante, (agua, glicerol, sorbitol, manitol, xilitol, urea, etanolamina, entre otros). Es así que, en el campo de materiales, el almidón se usa en forma de almidón plastificado o almidón termoplástico conocido como TPS (Thermoplastic Starch, por sus siglas en inglés). De este modo, cuando está plastificado, el almidón presenta resistencia a elevadas temperaturas y a la cizalla, propiedades de un material termoplástico [40], [78], [79].

La mayoría de los TPS tienen temperatura de transición vítrea, T_g , en el rango de aproximadamente -75 a 10 °C. En cuanto a las propiedades mecánicas, el TPS tiene baja resistencia a la tracción, típicamente por debajo de 6 MPa. Además, las películas de TPS tienen baja permeabilidad a los gases y pobres propiedades de barrera al vapor de agua [1], [28], [76]

El TPS puede ser procesado como un plástico tradicional; sin embargo, la sensibilidad a la humedad lo hace inadecuado para ciertas aplicaciones. Esta alta higroscopicidad del almidón termoplástico, comparado con los plásticos tradicionales, representa la mayor desventaja de este material. Además, su envejecimiento rápido debido a la

retrogradación y bajas propiedades mecánicas, limitan algunas aplicaciones y usos [80]–[82].

2.1. El almidón

El almidón nativo, o almidón, es un polímero de origen natural basado en glucosa, perteneciente a la familia de los polisacáridos, el cual es sintetizado por diversas plantas para ser almacenado como fuente de glucosa principalmente en las semillas y raíces tuberosas de las mismas [83], [84].

El almidón está compuesto de dos macromoléculas diferentes: la amilosa conforma la parte amorfa del almidón, mientras que la amilopectina forma la parte cristalina. Como se mencionó en el numeral 1.5.2., la amilosa (Figura I.7-a) es un carbohidrato lineal o escasamente ramificado conformado por glucosas enlazadas mediante un enlace α -D-(1-4) glucosídico y de peso molecular de 105-106. La amilopectina (Figura I.7-b) es un polímero altamente ramificado, de peso molecular entre 107 a 109 y constituido por glucosas enlazadas mediante enlaces α -D-(1-4) glucosídico con ramificaciones α -D-(1-6) glucosídico que se localizan cada 22 a 70 unidades de glucosa [77], [85]. Una representación de la estructura molecular de estos componentes se puede observar en la Figura I.7 mientras que una representación esquemática del almidón y sus componentes se presenta en la Figura I.10.

La proporción de amilosa:amilopectina generalmente es de 25:75, pero puede variar según la fuente de procedencia del almidón, y con ello, las propiedades finales del almidón y del TPS. Se pueden encontrar especies ricas en amilosa (con contenidos hasta un 80 % de amilosa), así como también especies ricas en amilopectina (con contenidos de > 99 % de amilopectina, como el maíz ceroso) [28], [77], [86]. Varios tipos de almidones son conocidos como almidones "cerosos", los cuales contienen una cantidad mínima de amilosa en su composición de gránulos (< 15 %). Se denominan "cerosos" debido a la apariencia cerosa del tejido endospermo del cual provienen. Debido a su alta cristalinidad, estos almidones cerosos requieren de mucha energía para su gelatinización. Por otro lado, los almidones que tienen un alto contenido de amilosa (> 30 %); también pueden contener otras moléculas de polisacáridos y exhibir una ligera deformación en la apariencia de los gránulos [87], [88].

Así, la Tabla I.2 muestra el contenido de amilosa según la procedencia del almidón y su influencia en las propiedades del almidón.

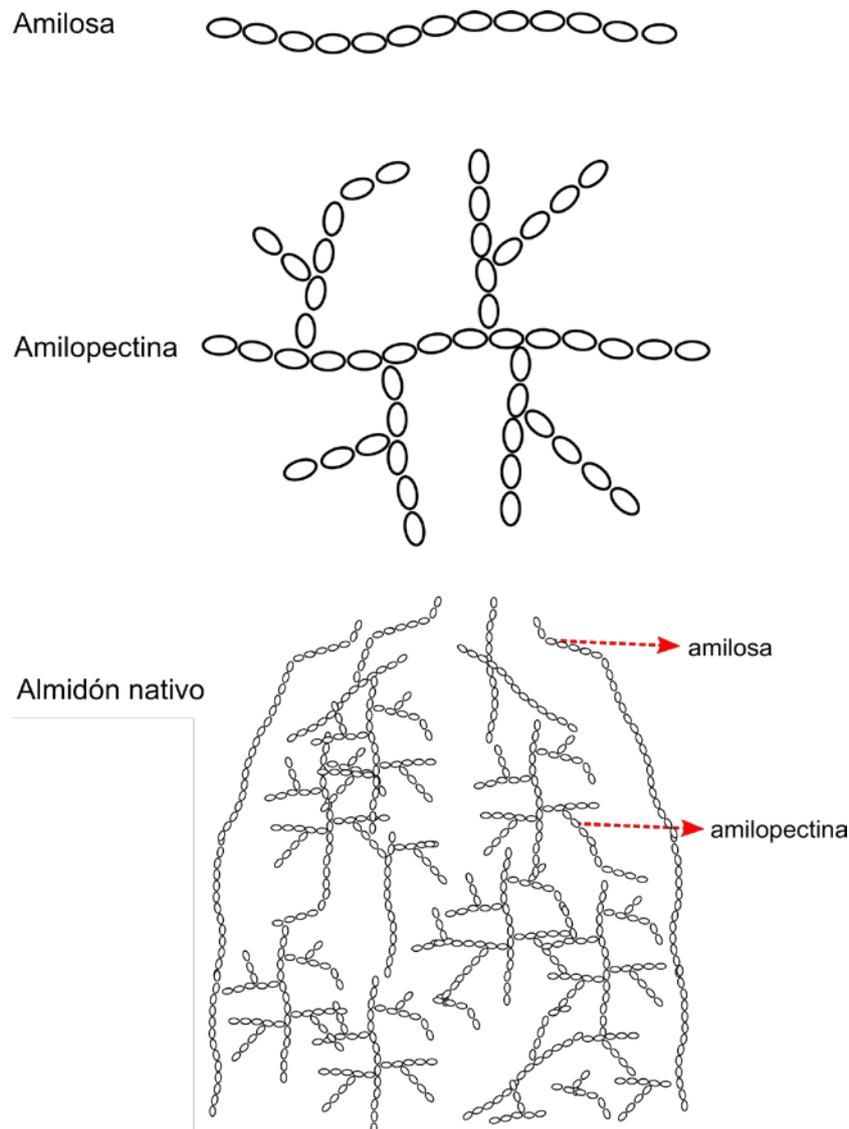


Figura I.10. Representación esquemática de la amilosa, la amilopectina y el almidón nativo
Adaptado de: [28].

Como se puede observar en la Tabla I.2, los almidones de patata, maíz, arroz y trigo tienen proporciones similares de amilosa y amilopectina, aunque el de arroz puede alcanzar contenido de amilosa más bajas. En este grupo también se encuentran los almidones de maíz ceroso y arroz ceroso. Por otro lado, los almidones provenientes del maíz rico en amilosa alcanzan contenidos de hasta el 80 % de este componente. En cuanto a la cristalinidad del almidón, este parámetro se ve afectado tanto por la proveniencia del almidón, así como también la proporción de sus componentes amilosa:amilopectina. En este sentido, los almidones que tiene una cristalinidad entre el 20 y 40 % se denominan semicristalinos [28]. La región amorfa del almidón contiene amilosa y los puntos de ramificación de la amilopectina [89].

Tabla I.2. Propiedades del almidón en función de la fuente de proveniencia

Adaptado de: [1], [28], [77]

Fuente del almidón	Contenido de Amilosa (%)	Cristalinidad (%)	Contenido de humedad ^a (%)	Grado de hinchamiento (g/g) (°C)	Diámetro del gránulo (µm)	Solubilidad (%) (°C)	Transmisión de luz (% a 650 nm)
Patata	20.1 - 31	23-53	18-19	1159 (95)	40-100	82 (95)	96
Maíz	22.4 - 32.5	43-48	12-13	22 (95)	15	22 (95)	31
Maíz ceroso	1.4 - 2.7	39	-	-	15	-	46
Maíz rico en amilosa	42.6 - 80	19	-	6.3 (95)	10	12.4 (95)	-
Arroz	5 - 28.4	38	-	23 - 30 (95)	-	11 - 18 (95)	24
Arroz ceroso	0 - 2	-	-	45 - 50 (95)	-	2.3 - 3.2 (95)	-
Trigo	18 - 30	36-39	13	18.3 - 26.6 (100)	25	1.55 (100)	28

^a Determinado después de equilibrio a 65 % de humedad relativa a 20 °C.

Se puede destacar también que el almidón de patata tiene un tamaño de gránulo y un grado de hinchamiento mucho mayor que los otros tipos de almidón, por lo que su solubilidad y la transmisión de luz también aumenta respecto a los almidones de otras fuentes.

Las principales fuentes de almidón son el trigo, patata, maíz, arroz, mandioca (yuca), arveja, maíz ceroso, maíz alto en amilosa (en inglés amilomaizes), entre otros como plátano, mango, piña y avena. El almidón se extrae de los tejidos vegetales en forma de gránulos, los cuales tiene un tamaño entre 0.5 y 175 µm, y presentan una variedad de formas [84], [90]–[92].

El tamaño y la forma de los gránulos dependen de la fuente que provenga el almidón, ya que estos gránulos contienen cadenas de amilosa y amilopectina en diferentes proporciones. Los gránulos de almidón son insolubles en agua fría, pero se hinchan y forman un gel si la membrana externa se rompe por alguna acción, como la molienda. Si el agua está tibia; la parte soluble del almidón se difunde a través de la pared de gránulo y el resto de los gránulos se hinchan y estallan [28], [93], [94].

La Figura I.11 muestra diferentes formas y tamaños de gránulos de almidones en función de las fuentes de la que provienen.

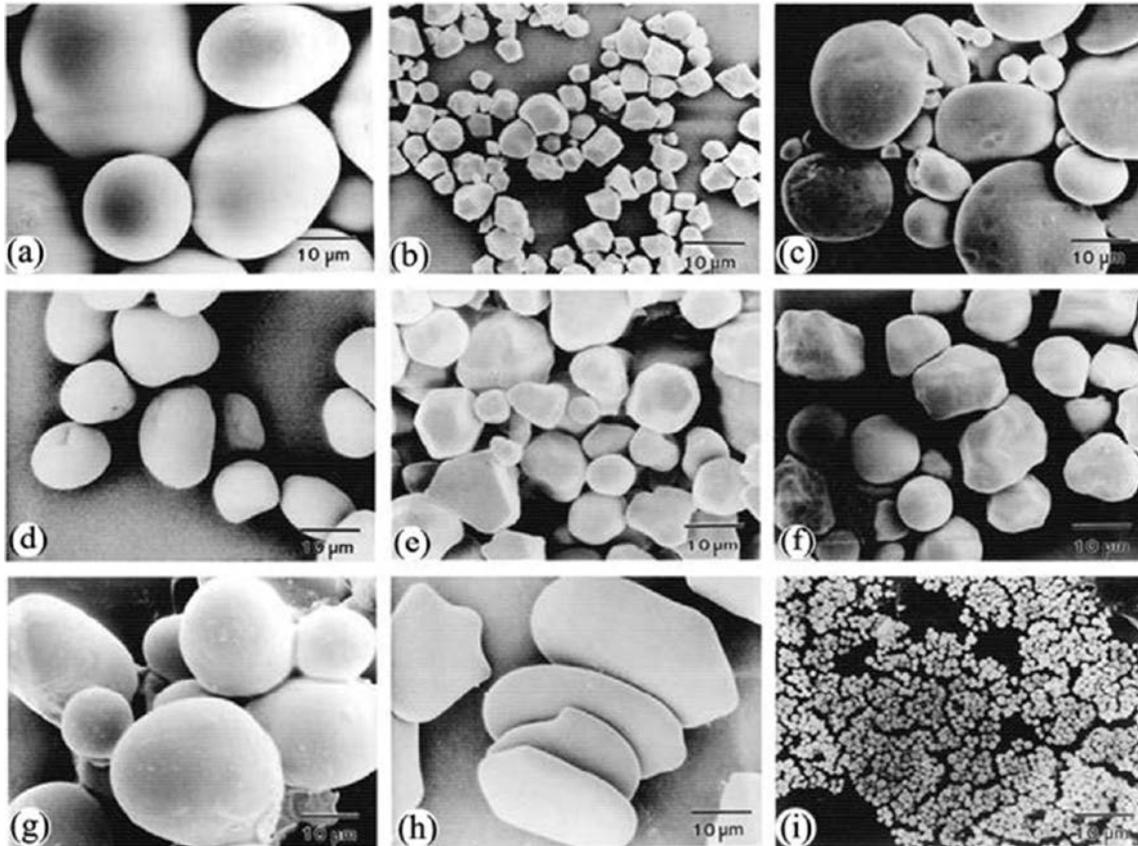


Figura I.11. Micrografías MEB de almidón nativo: a) patata, b) arroz, c) trigo, d) frijol mungo, e) maíz, f) maíz ceroso, g) tapioca, h) shoti, i) almidón en hoja
Fuente: [91], [95].

2.2. El almidón termoplástico

El almidón nativo es frágil e hidrófilo por naturaleza, por lo que sus aplicaciones, como bolsas de plástico, envases de alimentos, películas para la agricultura, entre otras, se ven limitadas. Su capacidad de procesamiento térmico es pobre debido a su alto punto de fusión y baja temperatura de descomposición térmica. Por tanto, el almidón se puede convertir en un material termoplástico mediante el uso de un plastificante sumado al efecto combinado de temperatura y cizalla. Al mejorar las propiedades del TPS, este se puede utilizar en aplicaciones en el campo de materiales y polímeros como una opción válida porque es rentable y abundante [28], [91].

El almidón termoplástico o TPS, es un almidón que ha sido modificado por la adición de plastificantes como el H_2O , glicerol, polietilenglicol o sorbitol y procesado en condiciones de presión y temperatura para la desestructuración de la estructura cristalina del almidón para formar un almidón termoplástico amorfo [77], [96], [97].

El almidón exhibe propiedades termoplásticas cuando se plastifica, tales como resistencia a temperaturas elevadas y a cizalladura. De esta manera, las propiedades del almidón termoplástico son similares a las de los polímeros sintéticos, y es posible usar los procesos de transformación desarrollados para polímeros sintéticos, para su procesamiento [90], [91].

Para obtener un almidón termoplástico (TPS), el almidón granular se procesa termomecánicamente mediante técnicas de mezclado y extrusión, y su posterior moldeado por inyección, compresión, soplado, calandrado, extrusión soplado, entre otras [1], [8], [98]. Por otro lado, para su plastificación, los plastificantes mayormente utilizados son agua, glicerol, sorbitol o urea. Además, las mezclas pueden contener aditivos como lecitina o monoglicéridos [1], [99]

Para su uso en el campo de materiales, el almidón nativo debe ser modificado o desestructurado (rotura de la estructura del almidón). Esta rotura de la estructura se logra generalmente con un agente plastificante (generalmente agua). De este modo, con la combinación de agua (en altos porcentajes) y calor, se obtiene la gelatinización de almidón. La gelatinización es la interrupción de la organización de los gránulos. Luego, el almidón se hincha formando una pasta viscosa con la consecuente destrucción de la mayoría de los enlaces hidrógeno de las macromoléculas. De esta manera, la temperatura de fusión (T_m) y la transición de transición vítrea (T_g) disminuyen [77], [93], [97]. En el procesamiento térmico de polímeros basados en almidón, se involucran diversas reacciones físicas y químicas, como la difusión de agua o plastificante, la expansión de gránulos, la gelatinización, fusión y cristalización [28].

Respecto al contenido de plastificante, Averous (2004), menciona que, de acuerdo con el nivel de desestructuración y el contenido de agua, en la mezcla almidón-agua, se pueden obtener diferentes productos y aplicaciones. Así, se pueden obtener almidón para alimentación, almidón con estructuras expandidas o almidones gelatinizados, con un contenido de agua bastante alto. Por otro lado, a contenidos de agua medios o bajos, y un nivel de desestructuración alto, se puede obtener el almidón termoplástico o TPS, donde el nivel de desestructuración se obtiene generalmente usando máquinas convencionales para procesamiento de plástico (extrusión y tratamiento termomecánicos) [77]. Un esquema de la influencia del contenido de agua y el nivel de desestructuración, en las presentaciones del almidón, se puede observar en la Figura I.12.

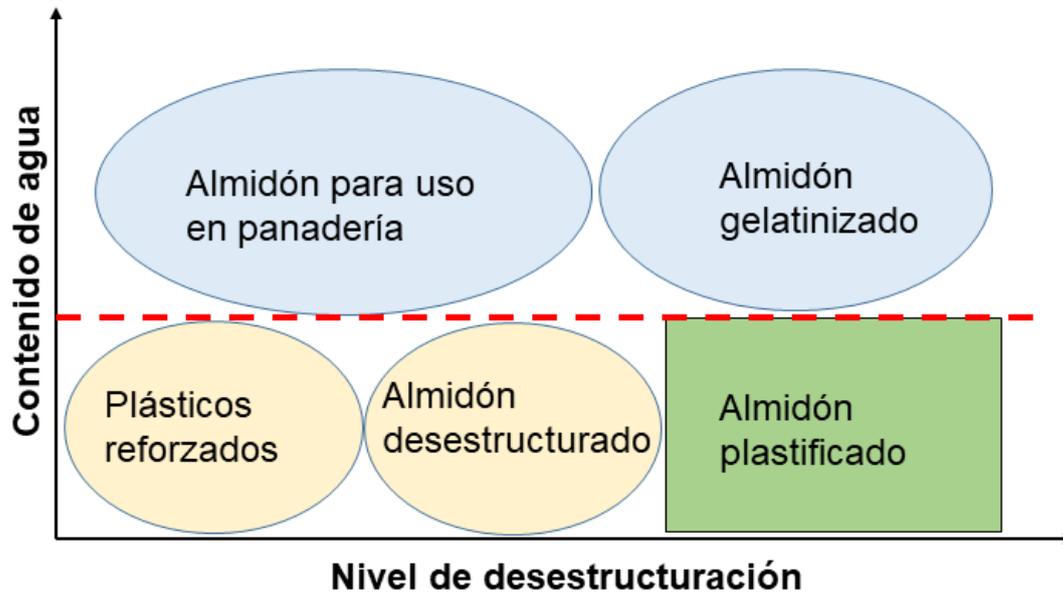


Figura I.12. Productos del almidón en función del contenido de agua y su nivel de desestructuración
Adaptado de: [77].

2.3. Envejecimiento del almidón

Una de las desventajas de los materiales formulados con base en almidón y almidón termoplástico, es su susceptibilidad a envejecer en tiempos relativamente cortos, comparados con otros bioplásticos.

Después del procesamiento del TPS, las propiedades del almidón cambian debido a sus procesos de envejecimiento, entre ellas, el módulo de tracción incrementa después de algunas semanas. Así, el envejecimiento del almidón presenta dos clases de comportamiento al envejecimiento, dependiendo la temperatura de transición vítrea (T_g) [77]:

1. En temperaturas por debajo de la T_g , el TPS muestra un envejecimiento físico en función del tiempo, con una densificación del material.
2. En temperaturas mayores a la T_g , el TPS muestra el fenómeno de retrogradación, con la evolución de la cristalinidad y el reordenamiento de las moléculas de plastificante dentro del material, con el tiempo.

El fenómeno de retrogradación ocurre después de la gelatinización. El concepto de gelatinización se refiere a la destrucción de la estructura cristalina de los gránulos de almidón [100]. Por tanto, luego de romper la estructura cristalina, el almidón se encuentra en un estado amorfo inicialmente, el cual, al envejecer, pasa hasta un estado cristalino, como muestra la Figura I.13. De este modo, la retrogradación se debe principalmente a tensiones internas en el material causadas por la diferencia en la velocidad de reordenamiento de las moléculas de almidón. La velocidad de retrogradación depende directamente de la movilidad de las macromolécula, y por tanto del contenido de plastificante y la temperatura de transición vítrea del material [78].

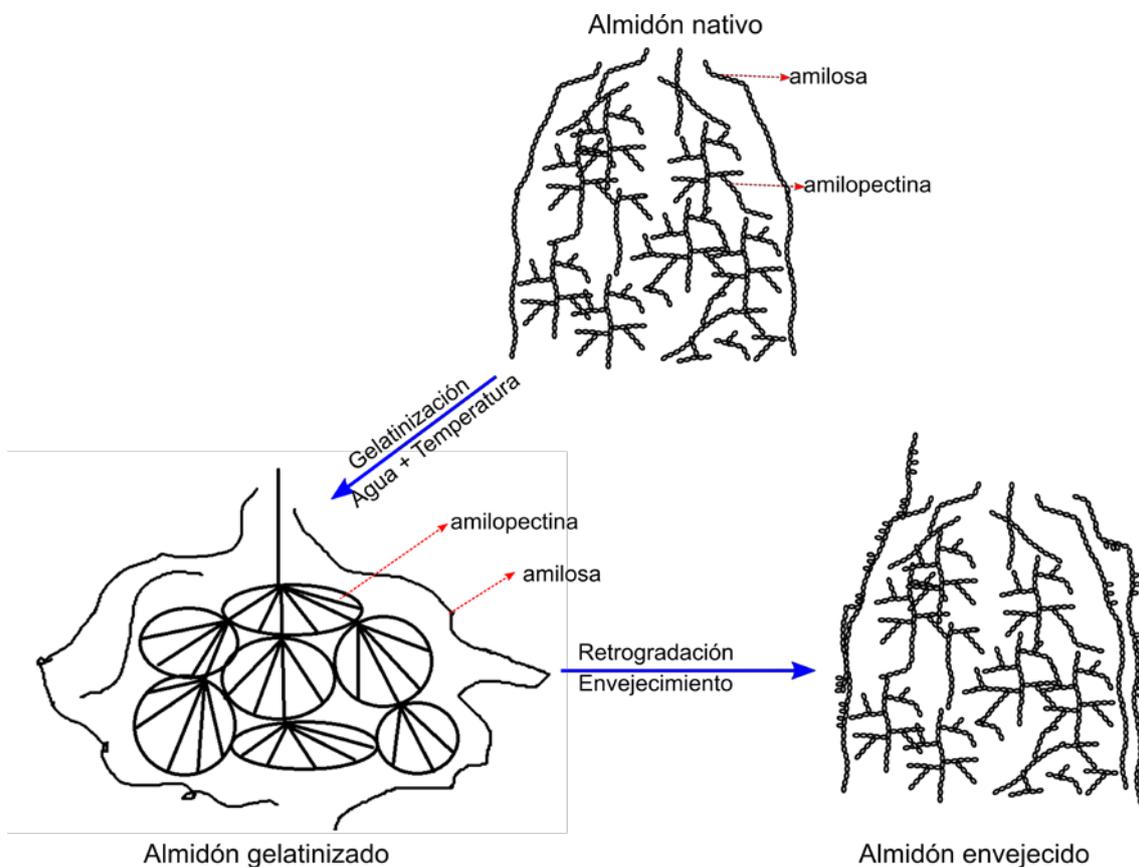


Figura I.13. Esquema de las transiciones de fase del almidón durante la gelatinización y la retrogradación
Adaptado de: [100].

En la Figura I.13 se puede observar que después de que el almidón se plastifica con agua, la estructura cristalina de amilosa y amilopectina se pierde y se hidrata. Durante el envejecimiento, las moléculas de almidón se reestructuran en configuraciones más ordenadas formando puntos de unión simples mediante enlaces de hidrógeno y

estructuras cristalinas (ambas macromoléculas, amilosa y amilopectina, se reordenan y las fracciones lineales de estas se reconfiguran estructuralmente) [84].

Según Schmitt *et al.* (2015), el proceso de recristalización involucra dos fenómenos que tienen lugar a distinta velocidad. En primer lugar, la recristalización rápida de estructuras de una sola hélice de amilosa se produce después del procesamiento. En segundo lugar, se produce un desarrollo más lento de la cristalización de la amilopectina [78].

Según Yu y Christie (2005), durante la gelatinización del almidón, la amilosa y la amilopectina se separan parcialmente porque son incompatibles. Menos agua en los sistemas de TPS puede poner en desventaja esta separación, pero, el esfuerzo cortante durante la extrusión puede mejorar la separación. Durante el envejecimiento, la amilosa y la amilopectina se co-cristalizan para formar enlaces (físicos) entre amilopectina y/o amilosa. [100]

Por estos motivos, el uso de TPS se ve limitado para ciertas aplicaciones. Por ejemplo, la retrogradación de las cadenas de almidón en presencia de agua dificultan su uso como material de embalaje, ya que la cristalinidad de las películas basadas en almidón depende de varios factores, tales como las condiciones de secado y almacenamiento (temperatura y humedad relativa), así como el contenido de plastificante [84].

Por tanto, para superar estos problemas de propiedades no deseadas, el almidón se plastifica con agua u otros aditivos o plastificantes de bajo peso molecular, que puede interactuar con la cadena principal mediante la creación de enlaces de hidrógenos, para producir TPS [28]. Por ejemplo, cuando se emplea urea como plastificante, para limitar la retrogradación, los grupos amida de plastificante tienen la capacidad de crear enlaces de hidrógeno con el almidón, los cuales son más estables que los que existen entre el almidón y los polioles. De esta manera se promueve la capacidad de resistencia al envejecimiento. Por otro lado, en cambio, el uso de urea conlleva a tener un TPS con propiedades mecánicas pobres (materiales rígidos y quebradizos) [101], por lo que en ciertos casos, la urea se mezcla con etanolamina; lo que produce un aumento de la flexibilidad del almidón termoplástico [78], [102].

2.4. Métodos de plastificación

Como se mencionó anteriormente, para que el almidón nativo pueda ser utilizado en el campo de materiales, este debe estar plastificado. El objetivo de la plastificación es que se produzca la destrucción de los gránulos del almidón, dando paso a la fragmentación de las cadenas de almidón causados por el esfuerzo de cizallamiento y el hinchamiento de los gránulos por efecto del plastificante. Esto conlleva a la destrucción de los enlaces de hidrógeno entre las macromoléculas, lo que permite la transformación del gránulo semicristalino en un material homogéneo y bastante amorfo, con la ayuda de un

plastificante. Luego de la desestructuración de las cadenas, el almidón está en capacidad de interactuar con el plastificante y se da lugar a reordenamientos intramoleculares, generando así el almidón termoplástico [77], [91], [103].

Esta destrucción del estado semicristalino del material se puede lograr mediante casting o aplicando energía termomecánica en un proceso continuo [77].

En el método de casting, se prepara una solución (generalmente acuosa) tanto de plastificante como del almidón. Luego la solución se lleva a agitación constante con calentamiento entre 60 °C y 80 °C. En una variante de este método, se prepara una solución acuosa solamente de almidón, la cual se somete a calentamiento y agitación; y, luego, se le va añadiendo el plastificante. Una vez obtenidas las mezclas, se coloca en un molde y se permite la evaporación del solvente hasta obtener un film fácilmente desprendible [84].

En el segundo método, la combinación de las energías térmica y mecánica en un proceso continuo se obtienen mediante el proceso de extrusión. La extrusión es el método de procesamiento del TPS y sus mezclas más comúnmente utilizado, tanto a nivel de investigación como a nivel industrial. El procesamiento se lleva a cabo generalmente en una extrusora de doble husillo y puede consistir en un proceso de una o dos etapas.

En el proceso de una sola etapa, se alimenta el almidón nativo junto con el agua o plastificante líquido, directamente a la alimentación de la extrusora. En el proceso de dos etapas, en una primera instancia se prepara la mezcla seca. Para ello, se utiliza un mezclador a alta velocidad, donde el plastificante se agrega lentamente al almidón nativo hasta que se obtiene una dispersión homogénea. Luego, la mezcla se coloca en un horno con convección forzada (generalmente de 12 a 24 horas), lo cual permite la difusión del plastificante entre las cadenas de almidón, con el consecuente hinchamiento de los gránulos. En una segunda etapa, se deja enfriar la mezcla inicial, y se corrige la cantidad de agua (o plastificante), agregándola a la mezcla y usando el mismo equipo de mezclado a alta velocidad. Finalmente, la mezcla seca se introduce en la extrusora [77], [104], [105].

En el proceso de extrusión, la temperatura dependerá del tipo de almidón, tipo de plastificante y tipo de mezcla, pero de manera general se establece un rango de temperaturas de procesamiento máximo entre 120 °C y 160 °C, para evitar degradación y velocidad de usillos hasta de 300 rpm [105], [106]. El proceso de extrusión asegura que los gránulos de almidón estén fragmentados, ya que, bajo temperatura y cizallamiento, el almidón está desestructurado, plastificado, fundido, pero también parcialmente depolimerizado. Sin embargo, después del procesamiento, se obtiene una fase homogénea [77].

La selección del método de plastificación dependerá de las características físicas, propiedades y aplicación del material final, así como también de la intención de industrialización de la mezcla.

2.5. Plastificantes del TPS

La elección del plastificante tiene un marcado efecto en el TPS final y sus propiedades, aun cuando los plastificantes tengan principios de plastificación similares. Como se mencionó anteriormente, el proceso de plastificación del almidón debe realizarse bajo determinadas condiciones de temperatura, presión, tipo y contenido del plastificante, tiempo y esfuerzos de cizallamientos.

La plastificación se refiere a un cambio en las propiedades térmicas y mecánicas de un polímero dado que implica una disminución de la rigidez y aumento del alargamiento a la rotura a temperatura ambiente. Además, una disminución de la temperatura en la que pueden suscitarse deformaciones sustanciales con fuerzas no demasiado grandes [107]. En general, los plastificantes reducen las fuerzas intermoleculares en las cadenas del polímero, y por tanto, aumentan el volumen libre y los movimientos de las cadenas [108]. La principal ventaja del uso de plastificantes es que los materiales se vuelven más flexibles, la resistencia a la tracción disminuye y el alargamiento a la rotura aumenta. Sin embargo, los plastificantes aumentan la permeabilidad, en el caso de películas, al agua, oxígeno y aromas [84].

El plastificante, en el campo de los plásticos, se define un compuesto que ofrece un grado de flexibilidad deseado en un amplio rango de temperaturas y, además reduce el punto de fragilidad. Para las películas, se define como un compuesto que brinda resistencia a los golpes, flexibilidad y capacidad de trabajo mejorada de la película [107]. Los plastificantes producen movimientos de las cadenas del polímero a bajas temperaturas y como consecuencia se tiene una disminución en las temperaturas de procesamiento [108].

Los plastificantes son generalmente compuestos líquidos de alto punto de ebullición que tienen pesos moleculares promedio entre 300 y 600 g/mol. La estructura de las moléculas es relativamente pequeña, comparada con un polímero, por lo que una cadena de carbonos puede tener entre 14 y 40 carbonos de manera lineal o cíclica. Debido a esto, dado el bajo tamaño molecular del plastificante, este ocupa los espacios intermoleculares entre las cadenas de polímeros, por lo que las fuerzas secundarias entre ellos se reducen [28]. De este modo, la organización tridimensional de los polímeros se reduce, y por tanto se reduce la cantidad de energía requerida para el movimiento de las moléculas y la formación de enlaces de hidrógeno. Por consecuencia, el volumen libre aumenta y se produce la movilidad de las moléculas [109].

Los porcentajes de plastificantes que se utilizan para obtener unas buenas propiedades, generalmente es superior al 15 % en peso [96]. El contenido de plastificante es importante para que la plastificación del almidón se lleve a cabo sin afectar las propiedades del almidón ni del TPS final. Así, por ejemplo, al disminuir el contenido de humedad (menos del 20 % en peso), la temperatura de fusión (T_m) del almidón (220-240 °C para el almidón puro y seco), tiende a estar cerca de la temperatura de degradación (220 °C); por lo que una carencia de plastificante puede inferir en la degradación prematura del material [77].

Por este motivo, para superar el problema mencionado, se puede agregar un plastificante que no sea volátil a la temperatura del proceso y de alto punto de ebullición; asegurando así la disminución de la T_m . Los plastificantes más comunes, aparte del agua, son el glicerol, sorbitol u otros polioles o sus mezclas, aunque también, se suelen usar compuestos que contienen nitrógeno (urea, derivadas de amonio, aminas, entre otros) [40], [77]–[79]. El grado de plasticidad del polímero dependerá principalmente de la estructura química del plastificante (es decir su peso molecular, composición química y los grupos funcionales). Aún más, la compatibilidad entre un polímero y un plastificante es muy importante para una plastificación efectiva, y viene indicada por los enlaces de hidrógeno, polaridad, solubilidad y constante dieléctrica del sistema. Por otro lado, la permanencia del plastificante en la mezcla depende de la volatilidad y la resistencia a la migración/extracción en agua, aceites, alimentos (o simulantes alimentarios) y solventes. Por este motivo, un plastificante debe ser un compuesto de baja presión de vapor y baja tasa de difusión [28], [110].

Algunos autores también consideran a los plastificantes del TPS como aditivos, debido a que estos no solo se encargan de modificar las propiedades del polímero sino también de mejorar su procesabilidad, ya que logran una reducción de la temperatura de transición vítrea (T_g) del material, lo que facilita su procesabilidad [111], [112]. Según Vieira *et al.* (2011), un plastificante ideal para materiales a base de almidón debería impartir flexibilidad y suprimir la retrogradación del almidón termoplástico (TPS) durante el envejecimiento [111]

Existen diferentes tipos de plastificantes, que pueden ser clasificados en dos categorías [111]:

1. Según el tipo de plastificación que ejerce sobre el almidón: plastificación interna y externa
2. Según la compatibilidad entre el plastificante y el polímero: plastificantes primarios y secundarios

Dentro del primer grupo, en el caso de la plastificación interna, esta consiste en un proceso de modificación química en el cual generalmente el polímero es sintetizado

mediante copolimerización en presencia del plastificante. Por otro lado, en la plastificación externa, el plastificante es adicionado al polímero sin la formación de enlaces químicos. Los plastificantes externos son responsables de aumentar el volumen libre y facilitar la movilidad de las cadenas del polímero mediante la reducción de las fuerzas intermoleculares, lo que a su vez resulta en una modificación de las propiedades de barrera. La bibliografía refiere que existe una relación lineal entre el volumen libre y la permeabilidad al oxígeno, dado que el volumen libre se relaciona con la cantidad de plastificante que se adicione a la mezcla [108].

La segunda categoría está relacionada con la compatibilidad existente entre el plastificante y el polímero, la cual muestra una dependencia importante con la presencia de puentes de hidrógeno, polaridad, constante dieléctrica y solubilidad del almidón así como también del plastificante. Así, en los plastificantes primarios, el plastificante actúa como un medio en el cual el polímero es soluble, mientras que, en los plastificantes secundarios, la compatibilidad es limitada [111], [113].

El agua fue uno de los primeros plastificantes usados para el TPS. Su principal acción corresponde a la reducción de la T_g y al aumento del volumen libre; aunque el efecto más importante que ejerce sobre el almidón es en el proceso de termo plastificación, donde es responsable del hinchamiento de los gránulos de almidón para su posterior ruptura [111]. Uno de los inconvenientes encontrados respecto a este plastificante es que el contenido de agua en la mezcla de almidón está ligado a la humedad ambiental, y debido a su volatilidad, la cantidad de agua en el material final fluctúa y, por tanto, afecta directamente a las propiedades del TPS. Según Avérous (2004), a baja humedad relativa el contenido de plastificante capaz de recibir una mezcla es mayor, debido a que el plastificante ocupará los espacios dejados por el agua que migre hacia el ambiente [77].

También, el glicerol es uno de los plastificantes ampliamente estudiados y con mejores resultados en términos de compatibilidad, aunque también se reportan estudios con otros plastificantes como, sorbitol, manitol, xilitol, urea, etanolamina, líquidos iónicos, glucosa, ácidos grasos y azúcares, los cuales también han presentado buena compatibilidad con el almidón [40], [78], [79], [111], [112], [114], [115]. Tanto el glicerol como el sorbitol exhiben excelente compatibilidad con la amilosa, lo cual reduce la interacción intermolecular de la hélice helicoidal formada por la amilosa, mejorando de esta manera las propiedades mecánicas. [40], [111]. Generalmente, las películas de almidón plastificadas con glicerol tienen valores de resistencia a la tracción, módulo elástico y porcentaje de elongación más altos que las películas del sistema almidón-sorbitol. Por lo tanto, las películas preparadas con glicerol son más flexibles y se estiran mucho más que las preparadas con sorbitol, lo que indica el mayor efecto plastificante del glicerol [84].

Por otro lado, plastificantes como la etanolamina y los líquidos iónicos presentan características de toxicidad y costos elevados, comparados con los alcoholes; aunque confieren una menor tasa de recristalización y de absorción de agua, en la etapa de envejecimiento del TPS, en comparación con el glicerol [114], [115].

Las estructuras moleculares de algunos plastificantes usados para el TPS se presentan en la Figura I.14.

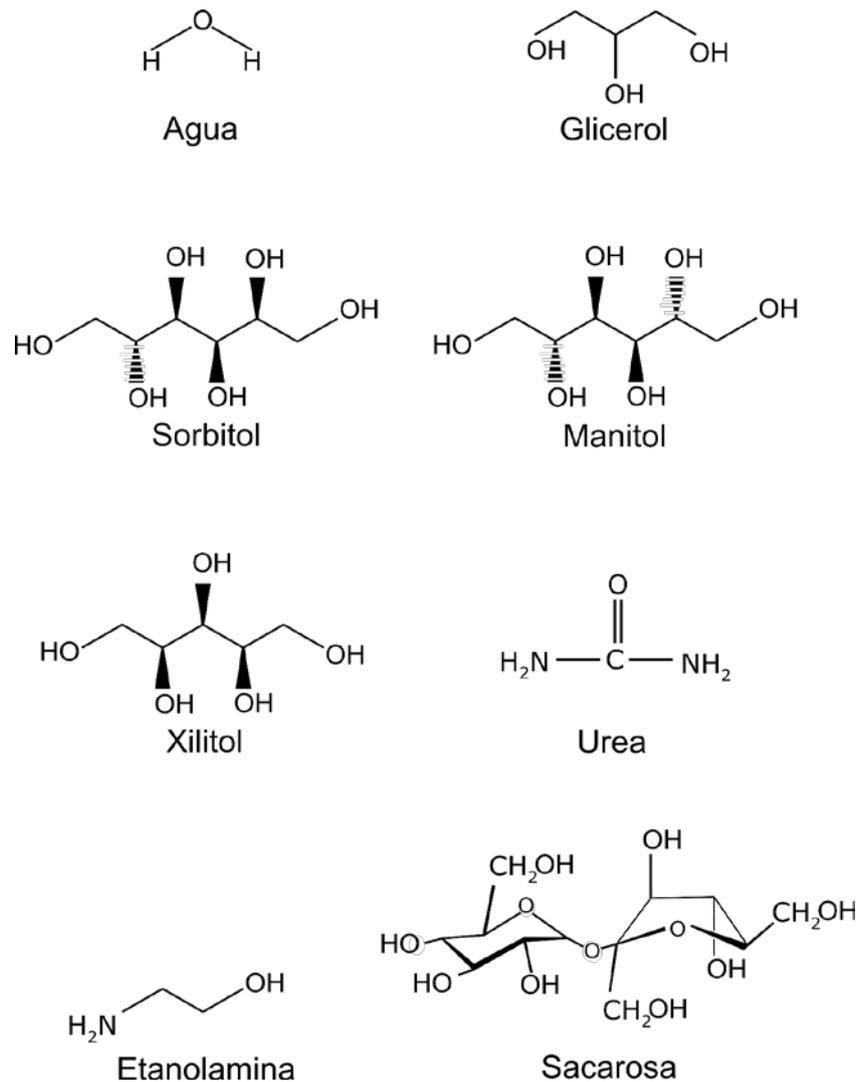


Figura I.14. Estructuras moleculares de diferentes plastificantes usados para el TPS
Adaptado de: [108]

Según Tang *et al.* (2008) la variación en las propiedades del almidón termoplástico final puede deberse a las interacciones específicas entre las cadenas de almidón y plastificante ya que el plastificante actúa en la formación de puentes de hidrógeno con los grupos hidroxilo del polisacárido (puentes de hidrógeno entre el plastificante y la

amilosa, y entre el plastificante y la amilopectina) produciendo así una reducción de las interacciones intramoleculares en el almidón [116]. Sin embargo, se reporta una mayor afinidad para la interacción con la amilopectina y amilosa cristalinas, que con la amilopectina amorfa. Las interacciones se producen cuando se incrementa la temperatura y por consiguiente la movilidad de la matriz del almidón [111].

Schmitt *et al.* (2014) estudia el efecto del tiempo de almacenamiento y el tipo de plastificante, en las variaciones estructurales de almidones termoplásticos. En el estudio se utilizan como plastificantes: glicerol, sorbitol, y dos mezclas de glicerol/sorbitol y urea/etanolamina. El estudio muestra que el proceso de extrusión en fundido es una transformación eficiente para transformar el almidón granular, en almidón termoplástico, para todos los plastificantes y composiciones estudiadas. Además, se concluye que el efecto del tiempo de envejecimiento, en la resistencia a la tracción es altamente dependiente de la composición del plastificante. El análisis dinámico mecánico (DMA) muestra una disminución de la intensidad del pico del factor de pérdida (loss factor) con el tiempo de almacenamiento [78].

Se ha visto, por tanto, que el plastificante afecta directamente a la estructura del almidón termoplástico resultante. La Figura I.15 muestra un esquema propuesto por Tajuddin *et al.* (2011), donde se puede observar la diferencia en la distribución molecular del almidón termoplástico en función del plastificante usado. Si se plastifica con agua, el almidón resultante presenta una estructura de “sombilla abierta” (*open umbrella* en inglés) donde la amilopectina está llena de moléculas de agua. Por otro lado, al plastificarse con glicerol, la estructura cambia al tipo “sombilla cerrada revestida” (*coated closed umbrella*), donde la amilopectina se encuentra recubierta por moléculas de glicerol [117].

Según Jiménez *et al.* (2012), un plastificante eficaz debe ser compatible con la matriz de polímero, y dependiendo del contenido y tipo del plastificante, el origen botánico del almidón y las condiciones de almacenamiento, se pueden obtener biopolímeros con diferentes propiedades mecánicas [84].

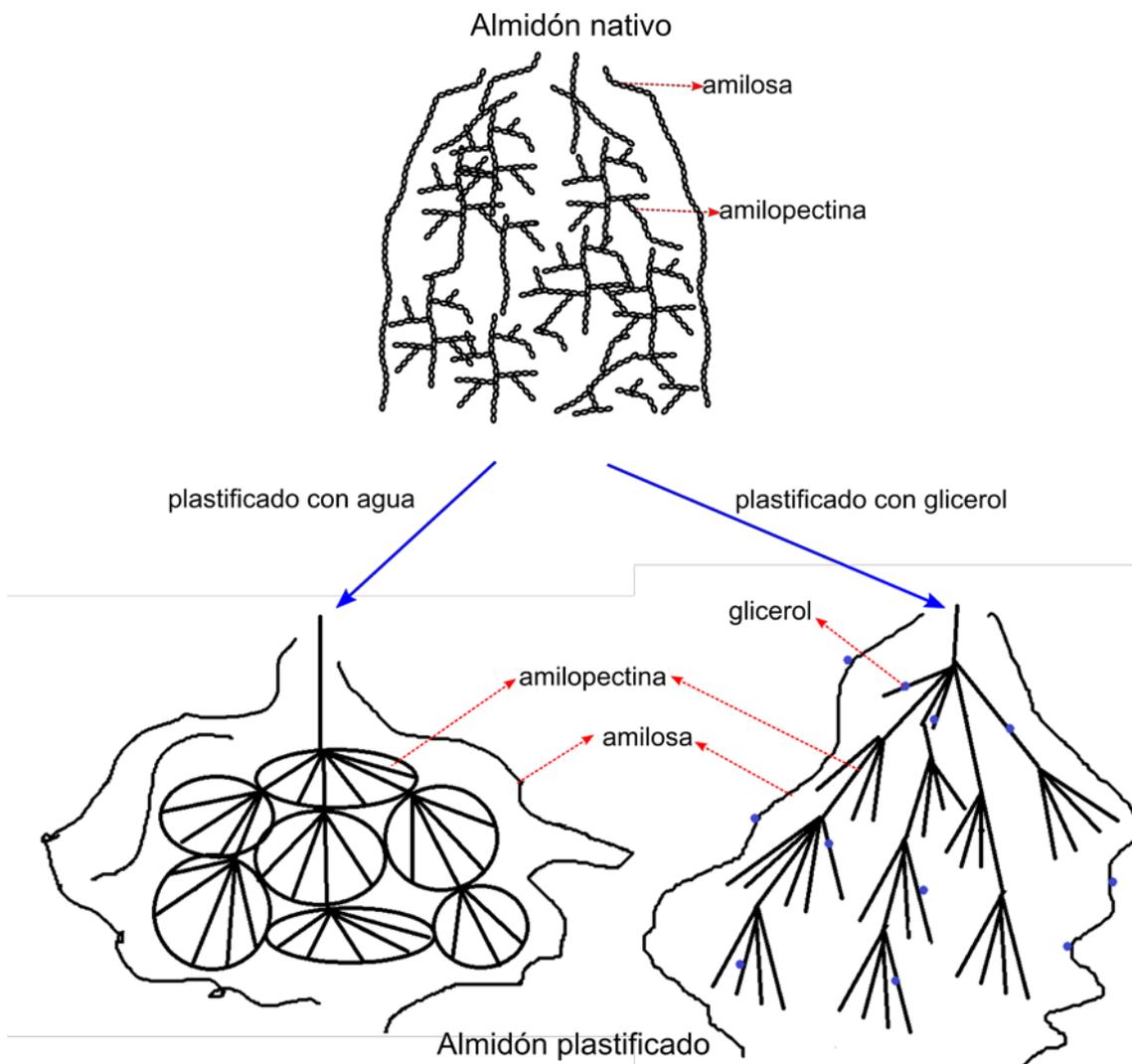


Figura I.15. Representación esquemática del almidón termoplástico con diferentes plastificantes (agua y glicerol)
Adaptado de: [28], [117].

2.6. Usos y aplicaciones del TPS

Aparte de los fines alimenticios, el almidón ha ganado importancia como materia prima renovable y su uso se ha extendido hacia otros campos, por ejemplo: en la industria del papel y cartón, en sector farmacéutico, agroindustrial, sector de materiales y en la industria textil [83].

El almidón convertido en termoplástico ofrece una interesante alternativa para hacer frente a los polímeros sintéticos, sobre todo cuando no se requiere una larga durabilidad.

Sin embargo, su alta higroscopicidad, su envejecimiento rápido debido a la retrogradación y bajas propiedades mecánicas, limitan algunas aplicaciones y usos de este material [91].

De cara a los usos del TPS en el campo de materiales, dado que puede ser procesado como un plástico tradicional, las principales aplicaciones se encuentran en envases, materiales de embalaje y films o películas biodegradables aplicados en productos como films para agricultura (*mulch films*), bolsas biodegradables (para basura orgánica, bolsas para compost o bolsas del tipo de supermercado), obtenidos mediante extrusión y extrusión soplado. Además, productos termoformados como envases de alimentos, u otros productos; y productos obtenidos mediante procesos de inyección tipo cubiertos desechables. También se los puede encontrar en revestimientos, láminas y pañales desechables [1], [118].

Las películas basadas en almidón suelen reemplazar a los plásticos sintéticos (PE o PP) en aplicaciones donde las propiedades de barrera no son importantes; por ejemplo, las envolturas de caramelo. Además, las películas y revestimiento de TPS se pueden encontrar principalmente en aplicaciones en la industria de la carne, aves y mariscos, industria de frutas y vegetales y en la industria de granos y dulces [47].

Algunas investigaciones se han centrado en la funcionalidad que las películas de TPS en ciertas aplicaciones como empaques en el campo de alimentos. Por ejemplo, Aguilar-Mendez *et al.* (2008) utilizaron almidón como un recubrimiento para el aguacate, lo que condujo a retrasar el patrón respiratorio de la fruta por tres días, y conseguir así extender su vida útil [119]. Mali y Grossmann (2003) estudiaron la aplicación de películas de almidón de ñame y su influencia en la capacidad de almacenamiento y la calidad de las fresas. Se encontró que las películas de almidón de ñame redujeron significativamente la descomposición de las frutas almacenadas y aumentaron en 7 días la vida de almacenamiento de las frutas empacadas [120].

El TPS también está presente en mezclas de diversos materiales, cuyo principal aporte es aumentar su biodegradabilidad. Generalmente, las mezclas que contienen TPS se usan en aplicaciones donde no se requiere transparencia. Las películas obtenidas pueden ser translúcidas, pero no transparentes. Este es el caso de aplicaciones como materiales de envasado como una monocapa y como laminados (por ejemplo, películas de barrera en combinación con celulosa) [47].

En este contexto, los materiales que contiene TPS en su formulación no suelen industrializarse solos, sino como mezclas con poliésteres compostables (como PLA, PBAT, PBS, PCL y PHA) más aditivos (plastificantes o compatibilizantes) [105], [106], [118], [121], [122]. Según Van den Oever (2017), la mezcla de almidón con poliésteres es necesaria para mejorar la resistencia al agua, las propiedades de procesamiento y las propiedades mecánicas del material. En este caso, el contenido de almidón de los

materiales plásticos a base de almidón es inferior al 50 % y el contenido global de materiales biobasados depende de la naturaleza de los poliésteres adicionados a las mezclas [47].

Para el caso de los materiales termoformados, dado que los productos termoformados necesitan ser rígidos, se puede usar PLA en la composición de la mezcla, mientras que en las películas se usan poliésteres biodegradables flexibles. Así, se disponen de películas con diversas propiedades en función de su aplicación final. Las películas de almidón pueden ser muy flexibles cuando contienen poliésteres flexibles como PBAT, y en cuyas aplicaciones figuran el envasado de productos como papas y zanahorias y también para bolsas de supermercado. Por otro lado, se pueden formular películas de almidón combinadas con PLA como capa externa, cuyas propiedades reflejarán mayor rigidez [47], [123], [124].

Las propiedades finales del material son conferidas por los poliésteres adicionados a la mezcla, así como por sus aditivos. Por ejemplo, Ferri *et al.* (2014), estudiaron mezclas de PLA y un 30 % de TPS y compatibilizadas con aceite de linaza maleinizado (MLO), preparadas mediante procesos de extrusión para aumentar las bajas propiedades dúctiles del PLA. Para el caso de la mezcla PLA/TPS, se obtuvieron propiedades ligeramente mejoradas, con un aumento en el alargamiento a la rotura del 21.5 %. Sin embargo, para las mezclas compatibilizadas con MLO, el alargamiento a la rotura aumenta más del 160 % para una composición de 6 phr de MLO [15]. Akrami *et al.* (2016), sintetizó un nuevo compatibilizador para mejorar la compatibilidad de las mezclas de PLA/TPS. El compatibilizador fue basado en anhídrido maléico injertado en polietilenglicol, a su vez injertado en almidón. Los resultados mostraron una mejora en la adhesión interfacial PLA/TPS, además de una distribución del tamaño de partícula del almidón en el PLA mucho más homogénea para las muestras que contenían el compatibilizador [125].

Entre otras aplicaciones para el TPS, se encuentran las bandejas (rígidas o espumosas) con base de almidón, las cuales pueden ser usadas para empacar frutas y verduras. Debido a las características mencionadas de las mezclas con TPS y a los requerimientos de este tipo de aplicaciones, estas bandejas no son transparentes, y las propiedades de barrera tampoco suponen un inconveniente. Lo que prima en esta aplicación, es que el material posea las propiedades mecánicas necesarias y que el material sea compostable [47]. En el mercado actual se puede encontrar bandejas de almidón espumado bajo la marca comercial Paperfoam™. Esta aplicación se utiliza principalmente para envases donde la protección del producto es importante, por ejemplo, en cajas de huevos, contenedor de dispositivos electrónicos e incluso como envases en contacto directo con alimentos. El producto de Paperfoam™ está certificado como compostable y también está permitido en el reciclaje de papel [126], [127].

Finalmente, existen materiales a base de almidón que se usan con frecuencia como espumas de relleno para embalaje, transporte y protección de productos y en artículos desechables del tipo tazas, platos y cubiertos. También, se pueden combinar las películas a base de almidón en laminados de barrera a base de celofán para permitir el sellado térmico. Estos tipos de laminados se utilizan en bolsas para productos como cereales y galletas [47].

2.7. Mejora de propiedades del almidón y del TPS

Se ha visto que el uso del almidón en el campo de los materiales ha sido extenso, lo que ha diversificado las investigaciones con este material y también ha incrementado el número de investigaciones que buscan cambiar, mejorar o adaptar las propiedades físicas y químicas, tanto del almidón, como del TPS.

En primer lugar, se puede mencionar las técnicas reportadas por Neelam *et al.* (2012) y Alcázar-Alay *et al.* (2015), quienes discuten las técnicas de modificación del almidón nativo, entre las cuales incluyen: métodos físico (como el tratamiento con presión osmótica, la congelación profunda y la agitación); métodos químicos (como eterificación, esterificación y reticulación, oxidación, cationización e injerto de almidón); métodos físico químicos (como la pre-gelatinización), técnicas de degradación enzimática y modificaciones genéticas (como técnicas transgénicas dirigidas a las diversas enzimas involucradas en la biogénesis del almidón), todo con el objeto de reforzar las propiedades positivas del almidón y mitigar o eliminar las deficiencias de este material [87], [128].

Por otro lado, Pérez-Pacheco *et al.* (2016), reporta que el uso de agentes de refuerzo en la matriz de almidón es una alternativa efectiva para mejorar la resistencia a tracción del TPS. Según el autor, varios tipos de refuerzos biodegradables tales como fibras celulósicas y nanofibras de celulosa (CNF) se han utilizado para desarrollar materiales biocompuestos de almidón, que además de mejora de las propiedades mecánicas, mejoran las propiedades de barrera al vapor de agua [60]. También se han utilizado otros tipos de refuerzos como silicatos laminados, nanotubos de carbono, negro de humo, metales (platino, paladio y plata) y nanopartículas de óxidos metálicos [129].

Además, Visakh *et al.* (2012) explica que, para mantener la biodegradabilidad y la resistencia al agua del almidón termoplástico sin comprometer las propiedades mecánicas, el almidón generalmente se mezcla con otros polímeros sintéticos o rellenos de refuerzo. También, se pueden realizar materiales multicapas compostables o mezclas entre el almidón termoplástico y diferentes polímeros biodegradables, o incluso se reporta la adición de un nano-relleno como refuerzo para TPS [129].

Otros autores como Bendaoud y Chalamet, 2013, estudiaron las propiedades del almidón termoplástico con un líquido iónico y la influencia de la concentración de este plastificante, en las propiedades del TPS. El estudio concluye que los líquidos iónicos presentan una mejor plastificación y una baja absorción de agua en comparación con el glicerol. Sin embargo, se reporta que el 22.5 % en peso de este plastificante iónico es el máximo contenido que soporta la mezcla, ya que por encima de esta composición, un aumento de la humedad relativa, o del contenido de plastificante, induce una separación de fases [115].

Da Róz *et al.* (2016) obtuvo materiales termoplásticos mediante extrusión reactiva, a partir de mezclas catiónicas de almidón-pectina, usando ácido cítrico comestible; donde la extrusión reactiva permitió la plastificación del polímero y la obtención de mezclas homogéneas. En el estudio reportan que consiguieron materiales con baja resistencia a la tracción y capacidad de absorción de agua reducida [122].

Finalmente, se puede mencionar a Sessini *et al.* (2016), quienes estudiaron películas comestibles basadas en almidón de patata plastificado con glicerol y reforzado con catequina y nanocristales de almidón, las cuales presentaron un aumento en la estabilidad térmica y un aumento de las propiedades mecánica [8].

Además de las modificaciones propias del almidón, también, se reportan formulaciones de mezclas de almidón y de TPS con otros polímeros sintéticos y biodegradables. Por ejemplo, Knitter y Dobrzyńska-Mizera (2015) mezclaron polipropileno isotáctico (iPP) con TPS producido a partir de almidón de patata modificado con glicerol. El estudio concluye que la introducción del TPS en la matriz sintética aumentó los valores del módulo de Young, pero disminuyó la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura. También disminuyeron la resistencia al impacto Charpy y la dureza, a mayor contenido de almidón en la mezcla. Sin embargo, los autores reportan además que, teniendo en cuenta la idoneidad del producto para ser usado en el envasado desechable, las propiedades mecánicas obtenidas no descalificaron los compuestos iPP/TPS de dicho uso [130].

Por otro lado, Ferri *et al.* (2016), formularon mezclas de PLA/TPS compatibilizado con un plastificante ambientalmente amigable y de bajo costo (aceite maleinizado de linaza, MLO), para mejorar las propiedades dúctiles de la mezcla [15]. También, Akrami *et al.* (2016) sintetizaron un compatibilizante basado en anhídrido maléico para la mezcla PLA/TPS, el cual ayudó a mejorar la adhesión interfacial entre los polímeros debido a la interacción entre los ácidos carboxílicos del compatibilizante y los grupos activos del TPS y del PLA, respectivamente [125].

Correa *et al.* (2017) prepararon mezclas biodegradables de almidón termoplástico plastificado con urea y poli(ϵ -caprolactona) (PCL) donde el contenido de polímeros varió en un rango de 25 % en peso. Las mezclas presentaron poca miscibilidad de los

componentes, mayor estabilidad térmica debido a la PCL y una mejora de las propiedades mecánicas del TPS puro [38].

Fourati *et al.* (2018) estudiaron mezclas de almidón termoplástico y poli (butilén adipato-Co-tereftalato) PBAT, compatibilizados con anhídrido maléico, ácido cítrico y PBAT maleinizado, de donde se concluyó que el tipo de compatibilizador controla la morfología, la continuidad de las fases, la resistencia a la tracción y la deformación a la rotura de la mezcla de TPS/PBAT [105].

Por tanto, en términos generales, la mezcla de estos polímeros biodegradables representa una alternativa para mejorar las propiedades mecánicas y reducir el carácter hidrofílico del almidón, pero siempre requiere de un componente compatibilizador entre los polímeros.

3. Las resinas de pino y la colofonia

3.1. Resinas: Definición

No existe un concepto claro del término "resina" porque este compuesto se definió mucho antes de que se tuvieran disponibles análisis químicos rigurosos que permitieran deducir una definición de acuerdo con su estructura química y su función. Es así como, la palabra resina se refiere a las secreciones pegajosas de las plantas en respuesta a una agresión externa, que se endurece cuando se expone al aire y que presentan una coloración de amarillenta a marrón. Ópticamente pueden ser desde transparentes a opacas, y mecánicamente de suaves a frágiles [131]–[133].

En general, las resinas son una variedad de sustancias orgánicas que tienen propiedades físicas en común, aunque su composición química sea diferente. Las resinas poseen una estructura amorfa y usualmente compleja. Estas sustancias son pegajosas, solubles en los solventes orgánicos más comunes y prácticamente insolubles en agua [131].

Una definición más técnica del término resina se puede obtener de la norma internacional ISO 472 (Plastics-Vocabulary), que define a una resina como un material orgánico sólido, semisólido o pseudosólido que tiene una masa molecular relativa indefinida y generalmente alta, que muestra una tendencia a fluir cuando se somete a estrés, que a menudo tiene un rango de temperaturas de ablandamiento o fusión y que usualmente se fractura concoidemente [134].

3.2. Clasificación de las resinas

Según Mildenberg *et al.* (2007), las resinas se pueden clasificar de acuerdo con diferentes parámetros [131]:

- Por su origen: resinas naturales o sintéticas.
- Por su aspecto físico: resinas líquidas, blandas o duras.
- Por el mecanismo de reacción de su producción mediante síntesis química: resinas obtenidas por poliadición o policondensación.
- Por su aplicación y procesamiento: resinas para pinturas y barnices o tintas de impresión; resinas para conferir pegajosidad (*tack*), casting, laminación o impregnación de resinas.

- Por modificación intencionada de las propiedades del producto: agente de pegajosidad, plastificante, aditivos para ayudar al procesamiento, resinas duras.
- Por otras características: resinas termoendurecibles, termoplásticas, saponificables.

En función de los intereses de la presente tesis doctoral, nos centraremos en describir la clasificación por el origen de la resina, por lo que a continuación se amplía esta información.

3.2.1. Resinas sintéticas

Conforme a lo que indica la norma internacional ISO 4618/3 (Paints and varnishes) y la ISO 472 (Plastics-Vocabulary), una resina sintética es una resina que se fabrica por reacciones químicas como poliadición o policondensación [134], [135].

A su vez, las resinas sintéticas se dividen en dos grupos:

- Resinas hidrocarbonadas
- Resinas sintéticas

Las resinas hidrocarbonadas son materiales procedentes de alquitrán de hulla, petróleo y materias primas de trementina. Estas resinas se obtienen por polimerización y se usan en combinación con otros polímeros para brindar propiedades especiales al material, tales como pegajosidad, flujo y dureza. Por su parte, las resinas sintéticas se obtienen principalmente por polimerización por adición (poliadición) y policondensación. Estas se usan como materiales intermedios en la síntesis de plásticos de mayor masa molecular [131].

3.2.2. Resinas naturales

Según la norma ISO 4618/3, las resinas naturales se definen como resinas cuyo origen es vegetal o animal [135]. Entre las resinas naturales se encuentran las colofonias procedentes de exudados de árboles y plantas, extractos de madera o subproductos de fabricación de papel; resinas fósiles como el ámbar; resinas minadas como la asfaltita; productos de secreción de insectos como goma laca; y sus principales derivados [131].

Estas resinas pueden producirse en conductos internos o en glándulas superficiales especializadas de las plantas, para luego ser exudadas de los árboles como líquidos

viscosos, que posteriormente se endurecen por evaporación de los compuestos volátiles o por polimerización oxidativa parcial de algunos componentes [136], [137]. Un ejemplo de la resina natural se puede ver en la Figura I.16.

A diferencia de las resinas sintéticas, las resinas naturales no son necesariamente de naturaleza polimérica. Sus propiedades amorfas y resinosas se deben a que tanto la complejidad de la sustancia, como la presencia de líquidos de alto punto de ebullición y posiblemente la presencia de polímeros, inhiben su cristalización [136].



Figura I.16. Resina cruda o miera, exudada del árbol de pino
Fuente: [138].

3.3. Las resinas naturales

3.3.1. Composición de las resinas naturales

Las resinas naturales se componen mayoritariamente de mezclas de fracciones volátiles y no volátiles de terpenoides, junto con otros productos químicos en menor medida como los alcanos de cadena corta, alcoholes, hidróxido de amida, ésteres y sustancias neutras amorfas. Los terpenoides son moléculas de terpenos modificadas, sus estructuras están basadas en la unión de varias unidades de isopreno C_5H_8 , donde los grupos metilo se han cambiado o removido. Además, pueden haberse añadido átomos de oxígeno y pueden ser lineales o cíclicos. Los terpenoides se originan como producto del metabolismo del acetato en las plantas, a partir del carbono suministrado por la glucosa, producto de la fotosíntesis, como muestra el esquema de la Figura I.17. Estos terpenoides se dividen de acuerdo con el número de átomos de carbono por molécula como: hemiterpenoides (contiene un isopreno), monoterpenoides (contiene dos isoprenos), sesquiterpenoides (contiene tres isoprenos), diterpenoides y triterpenoides, que tienen 5, 10, 15, 20 y 30 átomos de carbono, respectivamente [132], [136], [139], [140].

Como muestra la Figura I.17, la resina se compone por monoterpenoides, sesquiterpenoides, diterpenoides y triterpenoides. Por un lado, la fracción volátil de la resina generalmente está compuesta por monoterpenoides, sesquiterpenoides y algunos diterpenoides. Esta fracción se usa como solvente de la fracción no volátil y en algunos casos como agentes de transferencia de cadena. Por otro lado, la fracción no volátil contiene principalmente diterpenoides y triterpenoides. En las resinas generalmente se encuentran juntos monoterpenoides y sesquiterpenoides en la fracción volátil, pero no se han encontrado diterpenoides y triterpenoides al mismo tiempo en la fracción no volátil [132], [136], [141].

Algunos ejemplo de los compuestos que se pueden encontrar en una resina diterpénica se citan a continuación [139]:

- Hemiterpenoides (C5): isopreno y metilbutenol.
- Monoterpenos (C10): mirceno, limoneno, α -pineno, β -pineno y mentol.
- Sesquiterpenoides (C15): artemisina.
- Diterpenoides: taxol.
- Diterpenoides (C20) como ácidos resínicos: ácido abiético, ácido dehidroabiético, ácido isopimárico.
- Alcanos de cadena corta: n-heptano y metilbutano.

Los materiales con los que se trabajará en esta investigación corresponden a la fracción no volátil de la resina de pino, que contiene principalmente diterpenoides [132], [136], por lo que no se profundizará en los hemiterpenoides, monoterpenoides, sesquiterpenoides y triterpenoides.

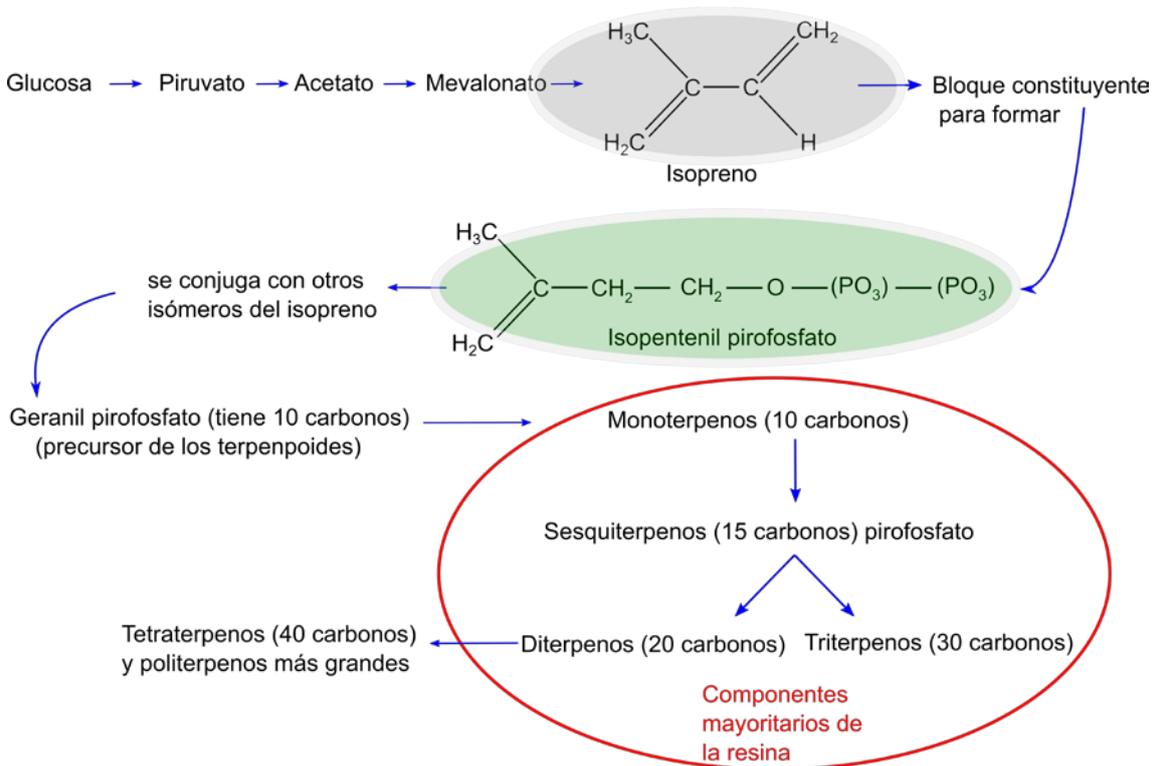


Figura I.17. Vía de formación de los terpenoides como constituyentes de las resinas
Adaptado de: [132].

3.3.2. Composición de la fracción de diterpenoides

Los principales grupos de diterpenoides que se encuentran en las resinas naturales diterpénicas, principalmente aquellas de la clase *Coniferae* (coníferas), son: compuestos de abietano y pimarano, compuestos de labdano y derivados de cembrene, los cuales varían en su estructura y están formados respectivamente por tres, dos y un anillo, respectivamente. Los compuestos de abietadieno se pueden encontrar como alcoholes (-OH), aldehídos o en mayor medida como ácidos carboxílicos como son el ácido levopimárico, palústrico, neoabiético y abiético, cuyas estructuras moleculares genéricas se pueden observar en la Figura I.18 [136], [142], [143].

forma característica en resinas viejas con alto contenido de abietano. Las estructuras moleculares de estos ácidos se puede ver en la Figura I.19 [136], [143].

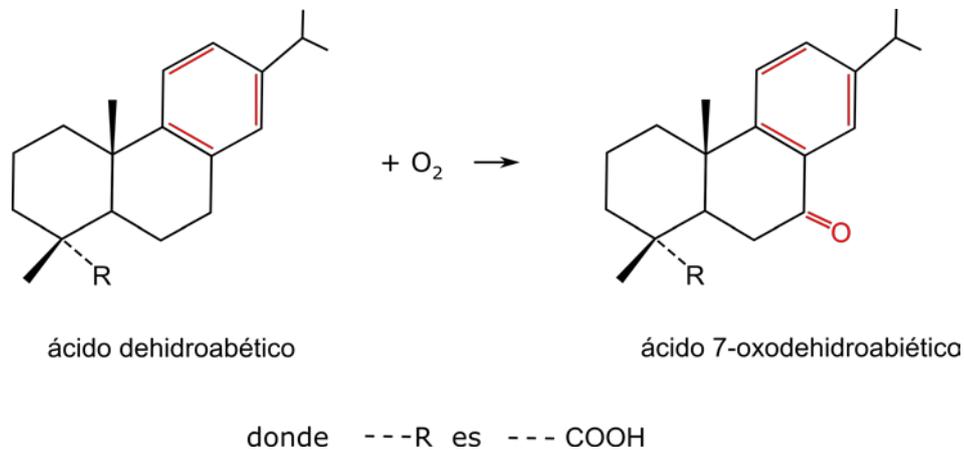


Figura I.19 Estructuras moleculares de compuesto que provienen de los ácidos de abietadieno
Adaptado de: [136].

En la estructura de los compuestos de pimaradieno, los dobles enlaces presentes no se pueden conjugar, a diferencia de los compuestos de abietadieno. Estos compuestos se encuentran generalmente como ácidos, dentro de los cuales se encuentran isómeros de doble enlace denominados isopimárico, $\Delta 8$ -isopimárico y ácido sandaracopimárico respectivamente [136], [144]. También se encuentra al ácido pimárico que es igual al ácido sandaracopimárico, pero con una disposición espacial opuesta. Estos compuestos tienen un tiempo de duración como los ácidos abietadienos pero menos que el ácido dehidroabiético, y sus estructuras se pueden ver en la Figura I.20 [136].

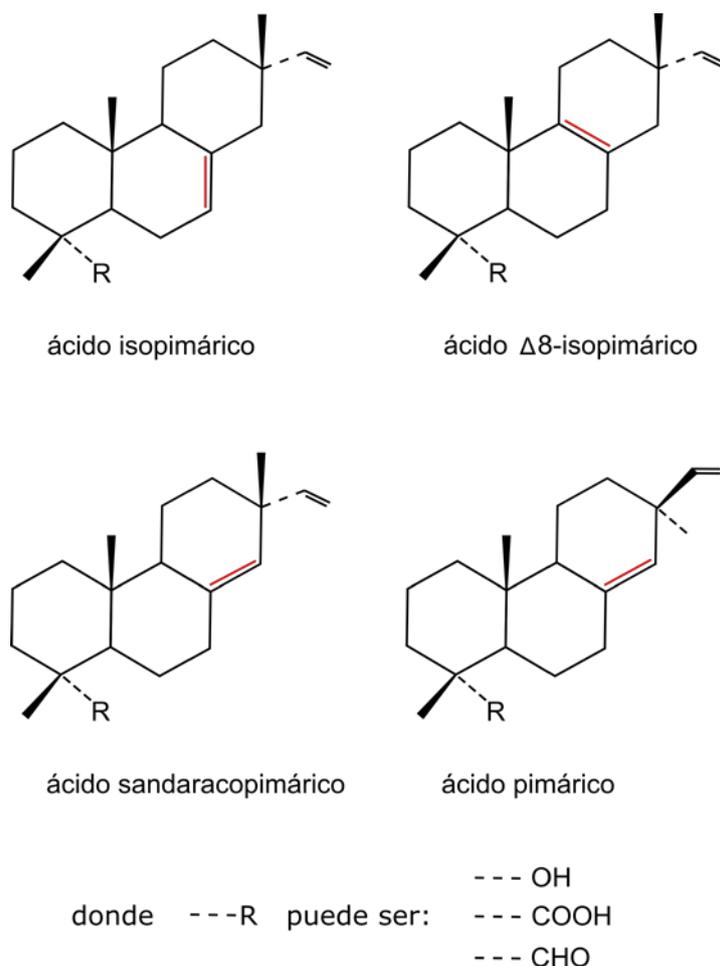


Figura I.20 Estructuras moleculares de los compuestos de pimaradieno
 Adaptado de: [136], [139].

Por su parte, los compuestos de labdano tienen solo dos anillos en su estructura, por lo que los átomos de carbono restantes forman una cadena lateral larga. Por esta razón, sus estructuras son mucho más variadas y muchas veces tienen más de un grupo funcional, los cuales al igual que los dobles enlaces, pueden estar en varias posiciones. Dentro de este grupo, uno de los más significativos es el ácido trans-comúnico, en el cual, sus dobles enlaces conjugados en la cadena lateral (de este y otros compuestos similares) son muy reactivos y pueden polimerizar con facilidad para generar un polímero de bajo peso molecular, conocido como ácido policlúrico. Otros compuestos similares son: el *cis*-abienol que también se polimeriza fácilmente, el ácido agático y sus compuestos relacionados (algunos sin el doble enlace de cadena lateral), el manool y su derivado hidroxilo, el larixol o el monoacetato de manool, también el ácido lambertiánico, miembro de la familia de los ácidos furanoides; y su lactona relacionada, pinusolida [136]. Las estructuras moleculares de estos compuestos pueden verse en la Figura I.21.

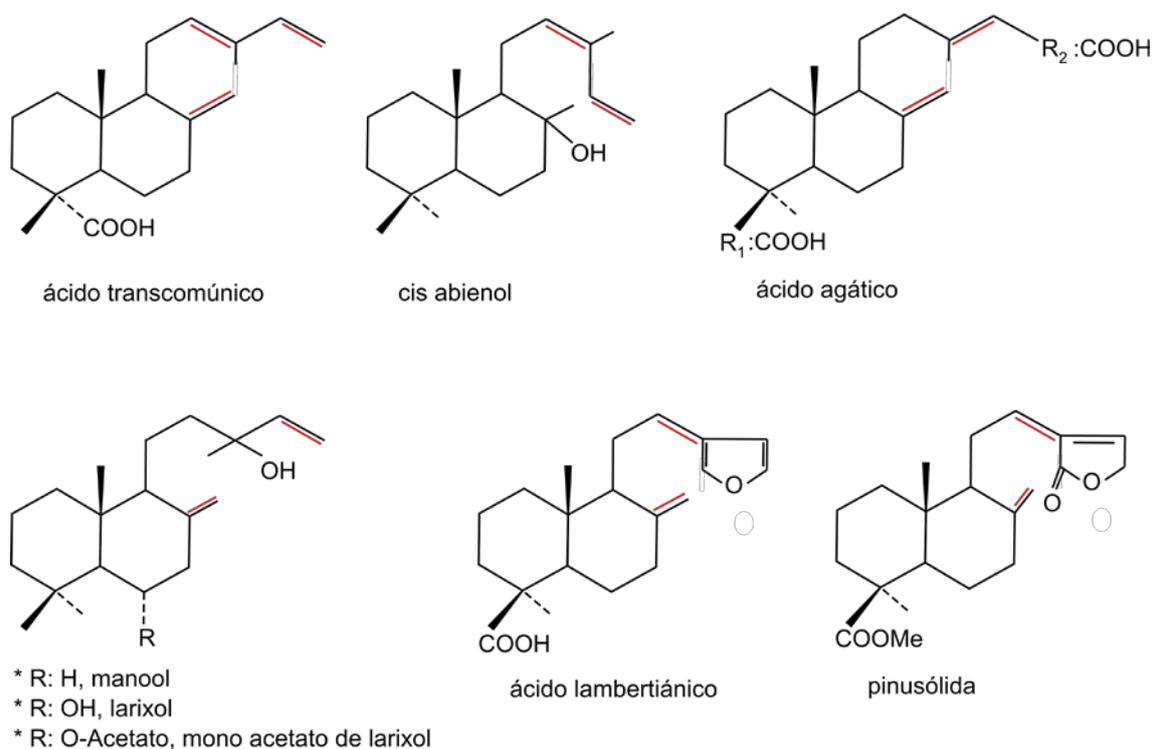


Figura I.21 Estructuras moleculares de algunos compuestos de labdano
Adaptado de: [136].

3.4. Resinas de coníferas

De manera general, las resinas se sintetizan en aproximadamente el 10 % de las familias de plantas. Dos tercios de los tipos de árboles que producen grandes cantidades de resinas terpenoides son tropicales, y la mayoría son angiospermas [132], [136]. El principal grupo de productores de resinas diterpenoides pertenecen al orden *Coniferae* (coníferas), seguido de la subfamilia *Caesalpinioideae* de la familia de las Leguminosas. Mientras que, las resinas triterpenoides se originan en varias familias de angiospermas (llamadas plantas con flores). Los árboles del orden de las coníferas exudan resina, en mayor o menor medida, como mecanismo de defensa en heridas de sus tejidos o cortes de la madera del tallo. Estos árboles se distribuyen principalmente en las zonas templadas del hemisferio norte [132], [136], [140].

Las coníferas se subdividen en cinco familias:

- *Pinaceae*,
- *Cupressaceae*,
- *Araucariaceae*,

- *Taxodiaceae*, y
- *Podocarpaceae*

De estas cinco familias, solo las tres primeras sintetizan cantidades suficientemente grandes de resina de todas las clases de diterpenoides indicados anteriormente. Así, por ejemplo, las resinas de *Pinaceae* está compuesta principalmente por ácidos abietano y pimarano, mientras que, las resinas *Cupressaceae* y *Auracariaceae* se caracterizan por tener ácidos de labdano, en particular por una fracción polimerizada derivada de ácidos comúnicos [132], [136], [137], [140].

De entre todas las coníferas, las especies del género *Pinus*, perteneciente a la familia *Pinaceae*, son de las que se extraen la mayor cantidad de resinas diterpénicas, y de entre ellas, aproximadamente 100 especies se usan como fuente de resina comercial [132], [145]. Generalmente, las zonas donde se cultivan pinos productores de resina son en el Sur de China, Brasil, Indonesia, la parte norte de Vietnam, México, el norte de Europa, Pakistan, India y en los estados del Atlántico sur y del golfo del este en los Estados Unidos. De esta manera, el cultivo de cada una de las especies depende de las condiciones climáticas de cada región. La Tabla I.3 presenta datos sobre la producción de las resinas, en función de la especie y el país productor [132], [145], [146], mientras que la Figura I.22 presenta las fotografías de algunas especies del género *Pinus* [145].

Tabla I.3. Países productores de resina y porcentaje de producción según la especie de pino estimados para el periodo 2006-2007

Adaptado de: [145], [146].

Especie		País productor	Producción (t)	%
<i>Pinus Massonia</i>		China	750 000	58
<i>Pinus Elliottii</i>		Brasil, Argentina, Sudáfrica, Estados Unidos, Kenia	220 000	17
<i>Pinus Merkusii</i>		Indonesia, Vietnam	100 000	8
<i>Pinus Caribaea</i>		Venezuela, Sudáfrica, Kenia	70 000	5
<i>Pinus Kesiya</i>		China	60 000	5
<i>Pinus Yunnanesis</i>		China	35 000	2
Otras especies	<i>Pinus Pinaster</i>	Portugal, España y sur de Francia	65 000	5
	<i>Pinus Roxburghii</i>	India, Pakistán		
	<i>Pinus Oocarpa</i>	México, Honduras		
	<i>Pinus Sylvestris</i>	Rusia		
	<i>Pinus Halepensis</i>	Grecia		
	<i>Pinus Radiate</i>	Kenia		
TOTAL			1 300 000	100

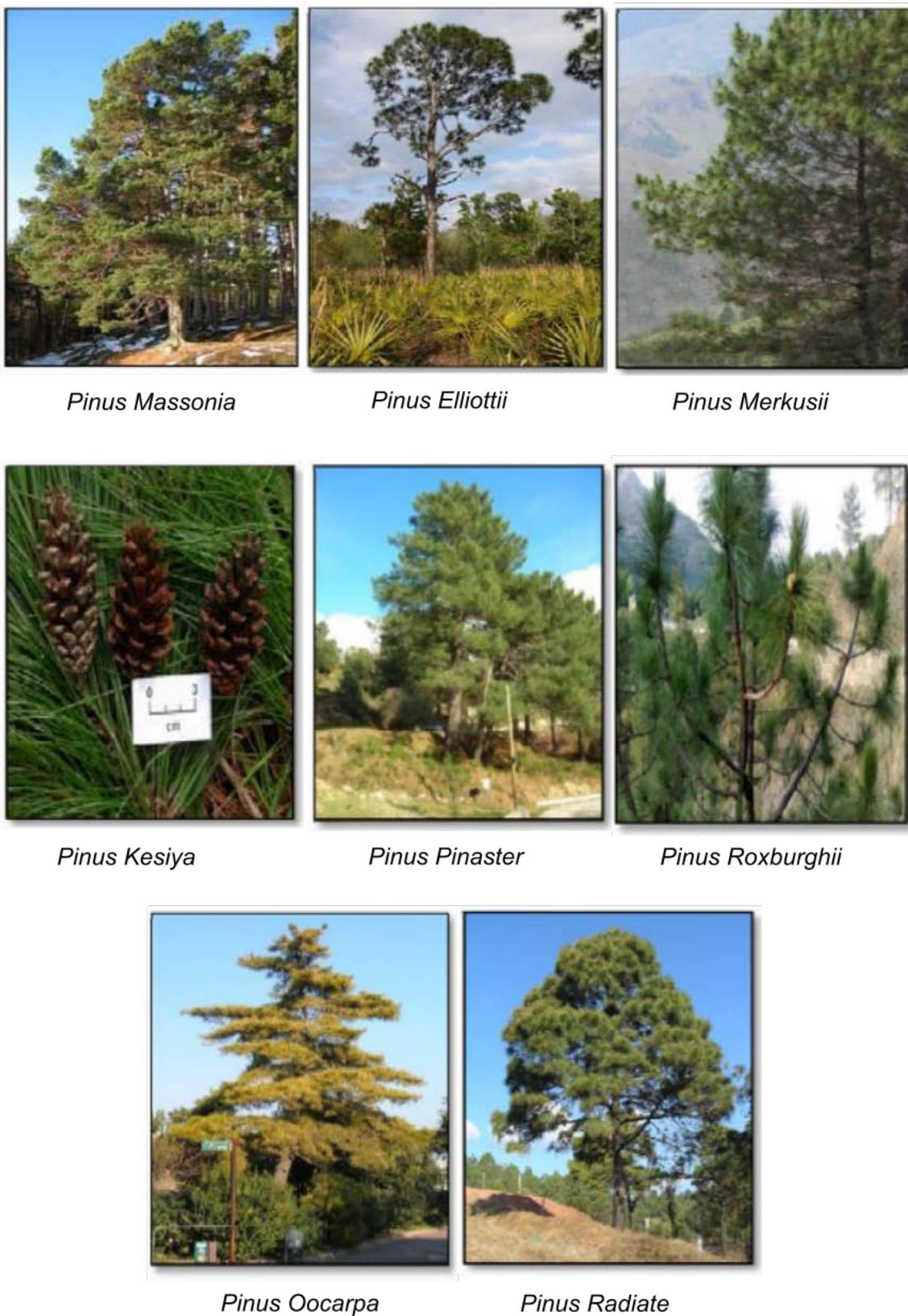


Figura I.22 Especies del género Pinus
Adaptado de: [145].

3.4.1. Composición de la resina de pino

La resina de pino no procesada o miera, consiste principalmente en una mezcla de terpenoides, en la cual se encuentran grandes cantidades de ácidos de resina de diterpenos, monoterpenos, y en varias especies de pino también alcanos de cadena corta tales como n-heptano [139], [140]. Estos componentes forman parte de la secreción pegajosa que generan los árboles de pino como una respuesta para defensa propia de estas plantas al ataque de plagas de insectos, organismos patógenos. Esta respuesta de las plantas puede ser inducida mediante heridas en sus tejidos [132], [137], [139].

La miera está compuesta por alrededor de un 15 % de esencia de trementina, 70 % de un residuo fijo o colofonia, y 15 % de impurezas de origen exterior como agua, cortezas e insectos. Generalmente la miera se procesa por destilación para separar la fracción volátil (esencia de trementina) de la no volátil (colofonia). Posteriormente, cada una de estas fracciones se transforman y separan en diferentes constituyentes químicos que pueden usarse en diversas aplicaciones. Algunas características de la esencia de trementina y de la colofonia se indican en la Tabla I.4 [133], [147], [148].

Tabla I.4. Propiedades de la trementina y colofonia
Adaptado de: [145], [148], [149].

Propiedad	Esencia de trementina	Colofonia
Estado	Líquido	Sólida a temperatura ambiente y fluida al calentarse
Color	Claro**	Desde amarillo claro a pardo oscuro*
Acidez	Neutro	Alta
Solubilidad	Insoluble en agua, soluble en alcohol, éster, sulfuro de carbono, aceites grasos	Insoluble en agua, soluble en alcohol, disulfuro de carbono, cloroformo, éter, muchos aceites fijos y volátiles, ácido acético glacial y petróleo ligero***
Peso específico	0.800-0.877 a 15 °C	1.07-1.08
Temperatura de ebullición/fusión	> 150 °C**	100-120 °C***
Reactividad	Inflamable	

*[148]; **[149]; ***[145].

La esencia trementina o aguarrás está compuesta principalmente por hidrocarburos, alcoholes terpénicos, éteres y sesquiterpenos. El componente principal es el hidrocarburo monoterpénico C₁₀H₁₆ cuyos isómeros principales son: α- pineno, β-pineno

y δ -3-careno. Antiguamente la trementina se usaba solo como disolvente, pero actualmente sus derivados se emplean en la limpieza como agentes desinfectantes, en la perfumería en productos con olor a pino, en adhesivos como politerpenos obtenidos por la polimerización de los monoterpenos constituyentes. [146], [149].

Por su parte, la colofonia es el principal producto obtenido de la miera o resina de pino. Químicamente está compuesta principalmente de ácidos de resina con una fórmula molecular $C_{20}H_{30}O_2$ [145], [148]. La mayoría de las colofonias son utilizadas en forma de colofonias modificadas químicamente, de esta forma se obtienen resinas maléicas, fumáricas, fenólicas, colofonias hidrogenadas, entre otras, cuyas principales aplicaciones son en la industria de adhesivos, tintas de impresión, pinturas y barnices, pegamento, cosméticos, recubrimientos y usos en la industria alimenticia para gomas de mascar [145], [146].

Un esquema de la composición de la resina de pino se presenta en la Figura I.23

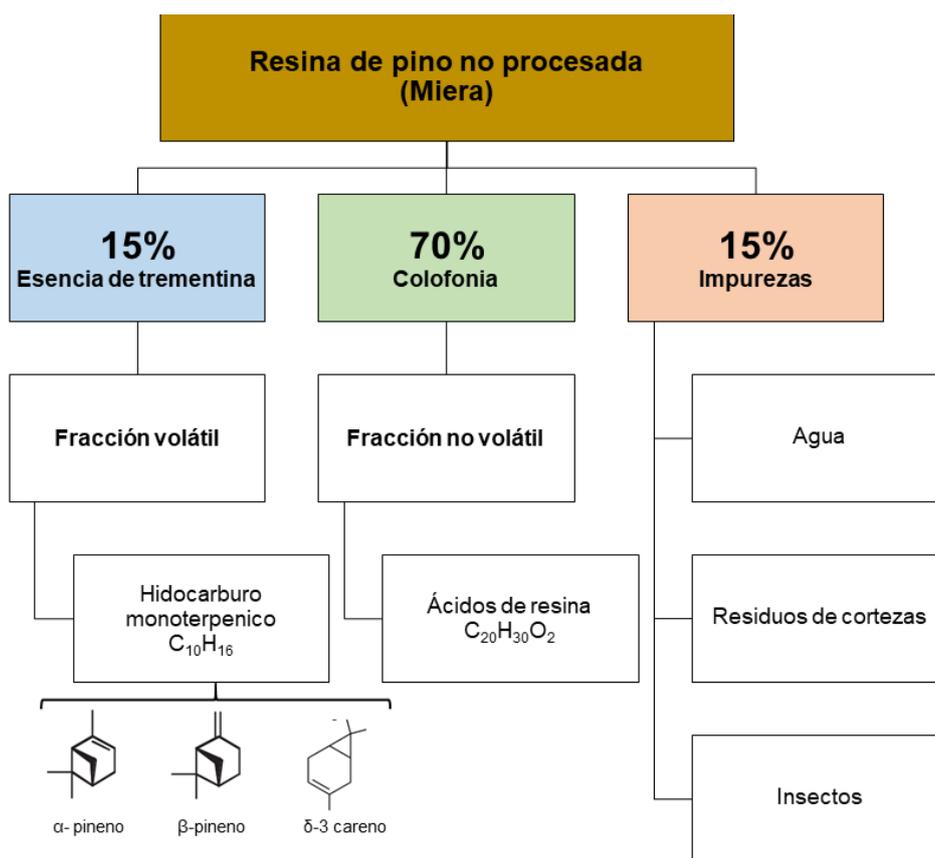


Figura I.23. Composición de la resina de pino
Autoría propia

A continuación, se profundiza más sobre los aspectos de la colofonia, principal material utilizado en la presente tesis.

3.4.2. La colofonia

Como ya se mencionó, la colofonia es la fracción no volátil que se obtiene después del proceso de destilación de la miera, y está constituida principalmente en un 90 % a 95 % de ácidos resínicos, que son ácidos monocarboxílicos diterpénicos tricíclicos, con enlaces dobles que varían en número y ubicación, como por ejemplo, el ácido abiético, cuya estructura molecular está descrita en la Figura I.18. Esta mezcla de compuestos no son polímeros como las resinas hidrocarbonadas, sino que son una mezcla de moléculas de ácidos de colofonia estrechamente relacionados, caracterizados por tres anillos fusionados de seis carbonos, enlaces dobles que varían en número y ubicación, y un solo grupo ácido carboxílico [133], [145], [150].

En un caso complejo se pueden tener hasta ocho ácidos como componentes de la colofonia, pero comúnmente se encuentran ácidos del tipo abiético (ácido abiético, neoabiético, palústrico o levopimárico) (Figura I.18) y una pequeña cantidad de ácido dehidroabiético (Figura I.19). También se pueden encontrar ácidos pimáricos (Figura I.20). Entre el 5 % a 10 % restante lo forman compuestos neutros [145], [148].

La proporción de ácidos resínicos presentes en la colofonia está influenciada tanto por la ubicación geográfica y la especie del árbol del que se extrajo la colofonia, así como por el método de extracción, el tipo de colofonia obtenido y el método de purificación utilizado. De esta manera, en la Figura I.24, se observa la diferencia en la composición de colofonias provenientes de tres países diferentes [133], [143], [145].

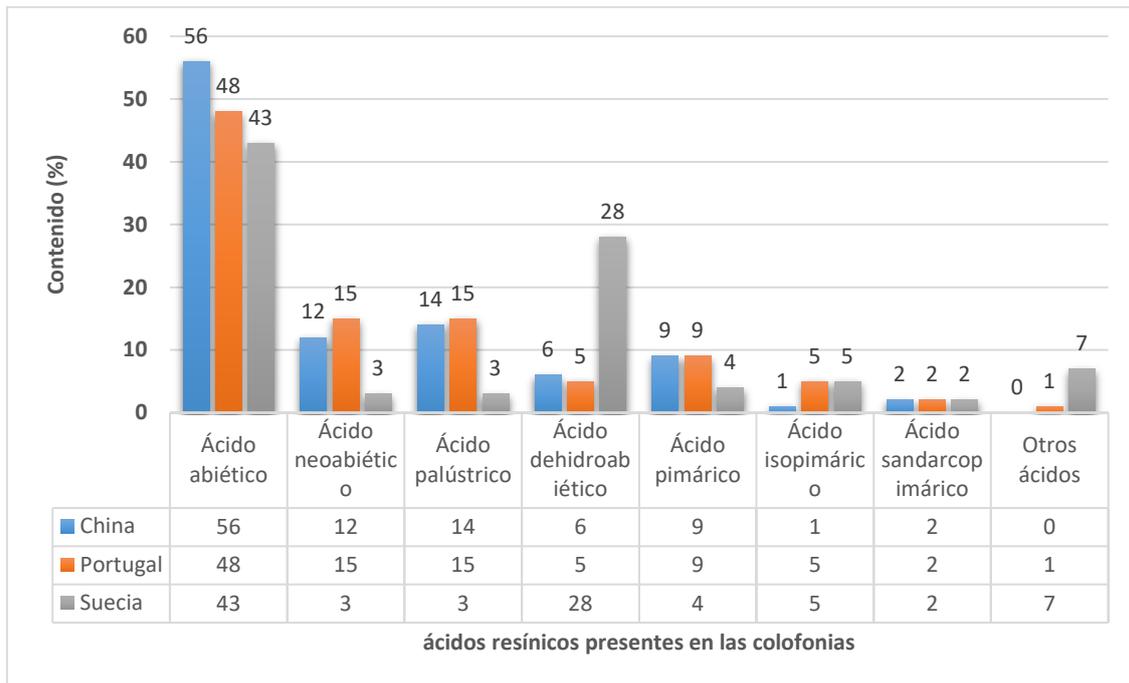


Figura I.24. Porcentaje de ácidos resínicos en colofonias provenientes de diferentes países
Adaptado de: [143].

La colofonia en su estado sólido es frágil, tiene una estructura vítrea y presenta fractura de tipo concoideo. La calidad de la colofonia varía con su color, que va desde amarillo claro y transparente a pardo oscuro, y con la temperatura de reblandecimiento, por lo que se la ha clasificado en seis grados diferentes que se indican en la Tabla I.5. A medida que la temperatura de reblandecimiento de la resina aumenta el color de esta se torna más claro [145], [148].

Tabla I.5. Propiedades y clasificación de las resinas en función de su grado
Adaptado de: [145].

Grado de la resina	Propiedades		
	Color	Punto de reblandecimiento (°C/min)	N° ácido (mg KOH/g)
K	Rojo amarillento	74	164
M	Amarillo marrón		
N	Amarillo intenso	75	165
WG	Amarillo		
WW	Amarillo pálido	73	166
X	Ligeramente amarillo		

Se puede notar que, en función de las aplicaciones industriales, puede ser más conveniente usar una colofonia clara dado que el índice ácido es mayor, lo que significa que existe una mayor cantidad de ácidos resínicos útiles por lo que tendrán un mejor rendimiento industrial, sobre todo en aplicaciones que requieran la neutralización de estos ácidos, su reacción o su funcionalización [148].

3.4.3. Clasificación de la colofonia

De manera general, la colofonia es clasificada según su procedencia en tres tipos: colofonia de miera, colofonia de madera y colofonia de tall oil [133], [151].

1. **Colofonia de miera** (en inglés, *Gum Rosin*): es la fracción no volátil de la miera, y es el tipo más común de colofonia, se extrae directamente de pinos vivos, hiriendo periódicamente el árbol y recogiendo los exudados producidos [151].
2. **Colofonia de madera** (en inglés, *Wood Rosin*): se obtiene al cortar los tocones de pino u otra madera de pino envejecida, y sumergir los pedazos en una solución con un solvente orgánico. Esta resina puede ser producida en grados de color semejantes a los de la colofonia de miera y se usa para aplicaciones similares [145], [151].
3. **Colofonia de resinas celulósicas**(en inglés, *Tall oil Rosin*): esta colofonia proviene del proceso Kraft de fabricación de papel a partir de pulpa de madera. Esta colofonia tiene un olor más fuerte por el contenido de azufre (200 a 600 ppm) y tiene tendencia a cristalizar. Sin embargo, la colofonia de Tall oil altamente destilada puede producir ésteres con calidad similar a los obtenidos de la colofonia de miera y la colofonia de madera [145], [151].

Anualmente la producción mundial de colofonia se aproxima a 1.2 – 1.3 millones, de las cuales el 68 % corresponden a la colofonia de miera, el 31% a la colofonia de Tall oil y el 1% restante a la colofonia de madera [145], [146].

3.4.4. Extracción de la colofonia

3.4.4.1. Resinación

Las resinas se acumulan en los árboles de pino como células de resina, ampollas de resina o sistemas de conductos de resina reticulada que forman parte de la corteza de

los árboles, por lo que una herida en los tejidos del tallo de estos árboles estimula la producción de un flujo de resina a la superficie de la herida. En forma natural la parte volátil de la resina se evapora dejando la parte sólida en la herida, lo que proporciona un sellado de la misma y un cese a la exudación de resina [139].

Para activar la secreción resinógena y generar nuevos conductos productores de resina en el tallo de los pinos, es necesario someterlo a situaciones de estrés que provoquen un aumento en las capacidades anatómicas y bioquímicas de las coníferas para producir resinas. Por ejemplo, la secreción de resina aumenta con el ataque de insectos o patógenos, por heridas mecánicas, o se puede inducir su formación con químicos como etileno o jasmonato de metilo [139], [148]. Todas las operaciones que se llevan a cabo para extraer la resina de los árboles con fines comerciales se conocen como resinación. Posteriormente, la resina cruda se somete a un proceso de limpieza y de destilación para separar la fracción volátil de la no volátil [148].

Actualmente, el método más utilizado es el de pica de corteza ascendente que consiste en hacer pequeñas incisiones transversales al tronco que cortan los canales resiníferos lo que permite la salida de la resina. Se denomina ascendente debido a que se debe refrescar la pica cada cierto tiempo, por el taponamiento de los canales resiníferos, y para esto se realizan incisiones en forma ascendente [152].

Para disminuir el número de picas que se realizan, se utiliza una solución de ácido sulfúrico entre el 30 % y el 40 % o una pasta cuya composición es de 40 % de ácido sulfúrico, 40 % de caolín y 20 % de cloruro sódico. La función de estos productos es disolver la celulosa que taponan los canales resiníferos haciendo que la resina comience a fluir [152].

3.4.4.2. Destilación de las fracciones

Para separar las fracciones de interés de la miera, primero, es necesario retirar las impurezas como agua, trozos de cortezas e insectos. Después se prepara la miera. Este proceso consiste en calentarla para que funda y se pueda mezclar, aunque debe evitarse que se emulsione. Luego, la mezcla se pasa a una caldera de destilación, cuya temperatura dependerá del sistema de destilación elegido y de la calidad de la resina obtenida en la fase de preparación. El aceite de trementina se evapora junto con la humedad presente y se condensan, mientras que la colofonia queda en la caldera de destilación. Finalmente, la esencia de trementina es recolectada en un separador y la colofonia se recoge en recipientes, en donde se mezclan con ácido oxálico para aumentar su transparencia [148], [152].

3.4.5. Modificaciones químicas de la colofonia

Dado que las colofonias tienen poca estabilidad debido a la insaturación, la colofonia no modificada presenta inconvenientes como su alta acidez intrínseca, rigidez, sensibilidad a la oxidación, baja temperatura de transición vítrea y tendencia a la cristalización, por lo que comúnmente se modifica para poder usarla como derivados estables tales como sales, ésteres, aductos de anhídrido maléico, colofonias hidrogenadas y desproporcionadas [136], [141].

Para modificar la colofonia se producen reacciones químicas, que son posibles debido a que los ácidos resínicos constituyentes poseen dos centros que son químicamente reactivos: los dobles enlaces y el grupo carboxilo [145], [153]. Estas modificaciones además de aumentar la estabilidad de la colofonia le otorgan cualidades técnicas especiales. De esta forma, el grado de modificación dependerá de las cualidades requeridas para el producto final (color, viscosidad, cristalinidad). A menudo se combinan diferentes modificaciones [142], [146], [154]. En la Tabla I.6 se indican algunas aplicaciones de las colofonias modificadas, en función de su modificación química.

Tabla I.6. Modificaciones químicas de la resina de colofonia y sus respectivas aplicaciones
Adaptado de: [142], [146].

Aplicación	% de colofonia incorporada en la aplicación	Colofonia no modificada	Tipo de modificación química						
			Esterificación	Saponificación	Adición de Diels-Alder. Modificación con anhídrido maléico o ácido fumárico	Hidrogenación	Polimerización / dimerización	Desproporción / deshidrogenación	Modificación por formaldehído
Soldadura	-	X			X				
Industria del papel y pegamentos de papel	18	X		X	X			X	X
Ceras depilatorias	-	X							
Cosméticos	-	X							
Tinta de impresión	28		X	X	X		X	X	X
Adhesivos (tackifier)	24		X			X	X	X	
Productos alimenticios (goma de mascar)	2		X						
Industria del Caucho	2		X	X		X		X	
Emulsificantes	10					X		X	
Polimerización	-				X			X	
Barnices	-						X		
Industria electrónica (materiales aislantes)	-							X	
Jabones y detergentes	-			X					

A continuación, se explicarán cada uno de los principales procesos de modificación química de la colofonia.

3.4.5.1. Esterificación

La esterificación es una reacción de equilibrio que se produce mediante la reacción del grupo ácido carboxílico de los ácidos resínicos con alcoholes polihídricos, tales como glicerol, pentaeritritol, etilenglicol y dietilenglicol [142], [155]. Dependiendo del peso molecular y la funcionalidad del alcohol empleado se tendrá la temperatura de reblandecimiento del éster obtenido. Se pueden formar diferentes ésteres en la reacción entre polialcoholes y ácidos de resina en colofonia [142], [143].

La compatibilidad del éster obtenido no varía mucho entre las fuentes de colofonia o el tipo de alcohol que se utilice en el proceso de modificación. Sin embargo, cambiar de un éster de glicerol a un éster de pentaeritritol producirá un aumento en la cohesión y la adhesión en la aplicación, y al mismo tiempo aumentará la viscosidad en fusión de la temperatura de reblandecimiento del material [155]. Los ésteres de colofonia que se comercializan generalmente son ésteres de metil, trietilenglicol, glicerol y pentaeritritol [146], [155]. La Figura I.25 muestra una reacción de esterificación de colofonia con tres moléculas de ácidos resínicos con glicerol para formar un triéster de colofonia.

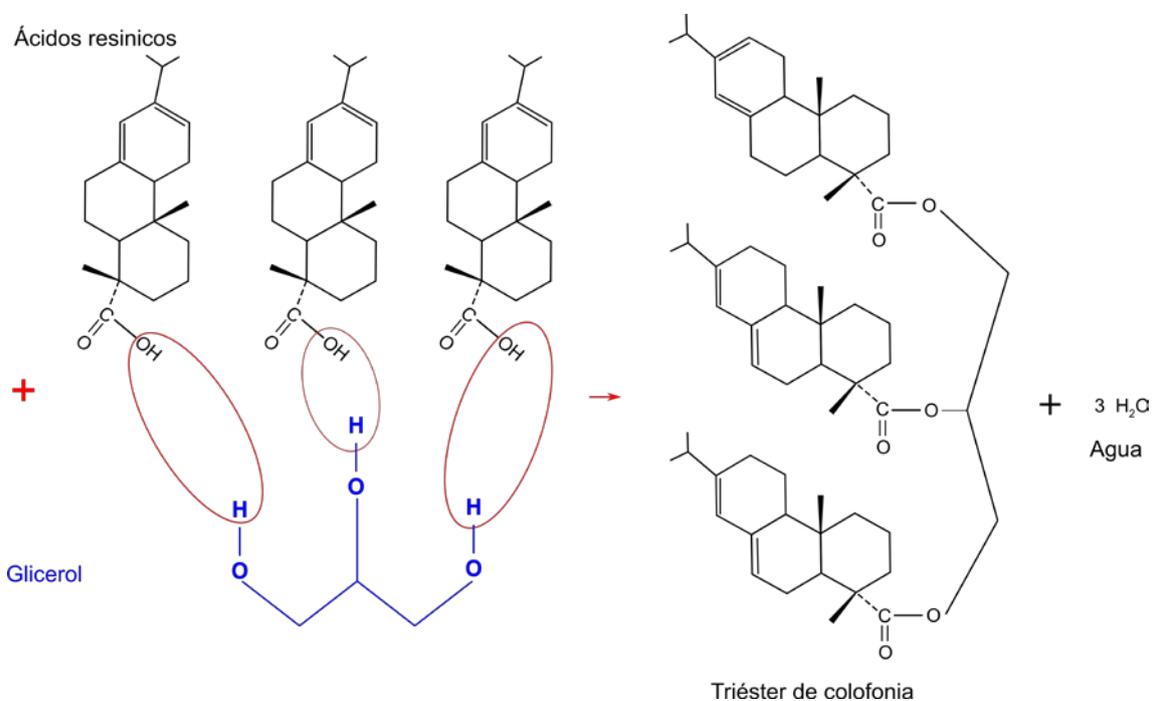


Figura I.25. Ejemplo de esterificación de la colofonia con glicerol
Adaptado de: [155].

3.4.5.2. Adición de Diels-Alder

La adición de Diels-Alder es una de las modificaciones más comunes de la colofonia, que permite hacerla más hidrofílica. En esta reacción, un compuesto de carbonilo α , β -insaturado, reacciona con un dieno conjugado, de manera que se rompen enlaces al mismo tiempo que se forman otros nuevos para asociar las moléculas involucradas. Esta reacción ocurre en una sola etapa [142], [143].

Para modificar la colofonia se emplea el anhídrido maléico o ácido fumárico como compuestos de carbonilo insaturado y se usa el ácido levopimárico como el dieno conjugado. Sin embargo, para poder realizar la modificación, primero es necesario convertir el ácido abiético (que es el principal componente en la colofonia no modificada, ya que es más estable) en ácido levopimárico, mediante el calentamiento de la mezcla ácida [142], [143].

Cuando en la reacción se usa anhídrido maléico se produce el ácido maleopimárico, mientras que al emplear ácido fumárico se forman tanto el ácido fumaropimárico como el ácido maleopimárico por calentamiento del anterior, como se observa en la Figura I.26 [142], [143]. De este modo, se obtienen polímeros de alto peso molecular que pueden usarse en diversos campos y aplicaciones [146].

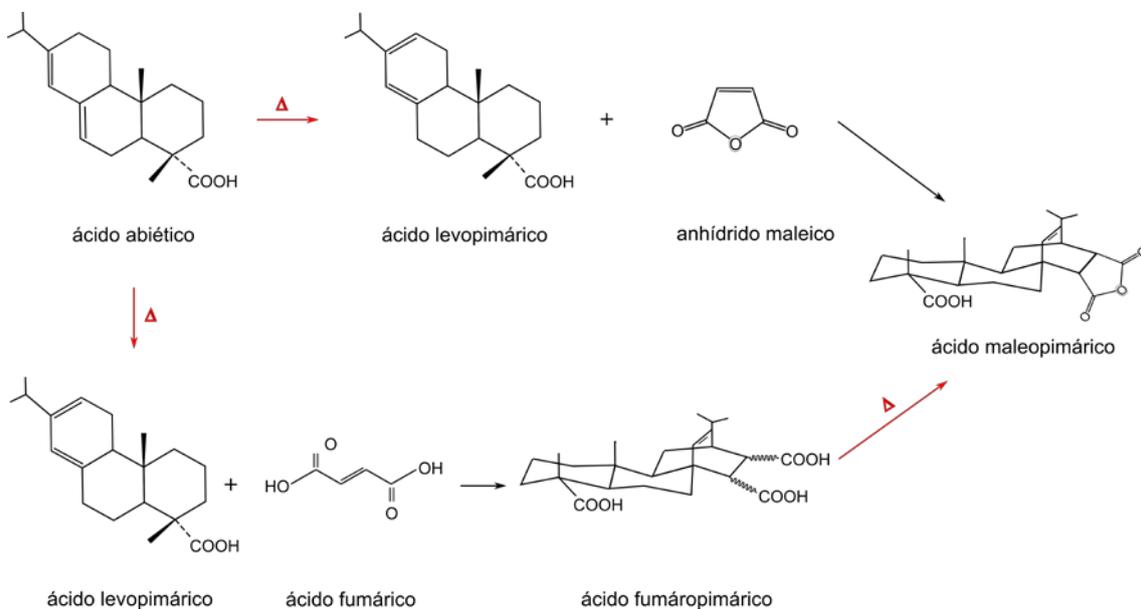


Figura I.26. Modificación de la colofonia por el proceso Adición de Diels-Alder mediante anhídrido maléico y ácido fumárico

Adaptado de: [143].

3.4.5.3. Hidrogenación, deshidrogenación y desproporción

Las reacciones de hidrogenación, deshidrogenación o desproporción se realizan para estabilizar o prevenir la autooxidación de la colofonia.

Por un lado, la hidrogenación se realiza para estabilizar la colofonia, reduciendo los dobles enlaces conjugados de la estructura de los ácidos resínicos mediante la adición de moléculas de hidrógeno a estos sitios reactivos, lo que elimina su susceptibilidad a oxidarse y además disminuye su coloración. Estas colofonias tienen un alto grado de pegajosidad por lo que se usan en adhesivos. El proceso puede ser controlado, de modo que la colofonia puede ser hidrogenada total o parcialmente [143], [146], [155].

Por otro lado, la deshidrogenación consiste en la eliminación de dos átomos de hidrógeno de los ácidos de tipo abiético y la reordenación de los dobles enlaces para formar ácido dehidroabiético, que es más estable; por lo que este proceso da lugar a un aumento de este último y en consecuencia la disminución de los ácidos de tipo abiético [143], [154].

Finalmente, la reacción de desproporción disminuye la capacidad de oxidación de la colofonia y puede ser descrita como una reacción de transferencia deshidrogenación-hidrogenación. Esta consiste en reordenar el sistema de dobles enlaces formando un núcleo aromático, ya que la cantidad de ácidos de resina con enlaces dobles conjugados disminuye y proporciona principalmente ácido dehidroabiético, aunque también se puede generar una mezcla de ácidos di y tretrabiético [143], [154].

Ejemplos de estos procesos de modificación se pueden ver en la Figura I.27.

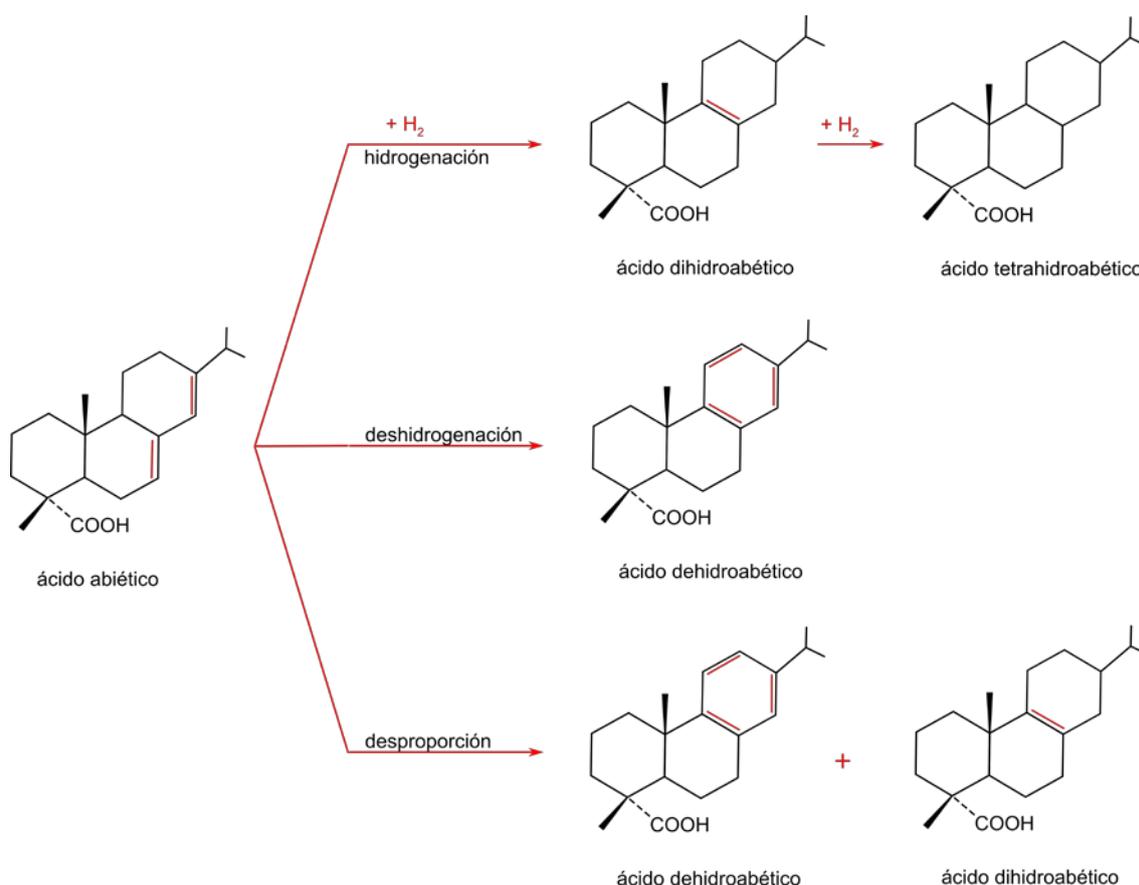


Figura I.27. Ejemplos de modificación de la colofonia por hidrogenación, deshidrogenación y desproporción

Adaptado de: [143], [154].

3.4.5.4. Dimerización

Los dobles enlaces conjugados en los ácidos resínicos de la colofonia la hacen favorable para producir reacciones de polimerización. Por tanto, como indica la Figura I.28, las moléculas resínicas se pueden hacer reaccionar dando como resultado un dímero (que es la unión de dos moléculas iguales). La dimerización de la colofonia disminuye la tendencia que esta tiene a cristalizar, incrementa su peso molecular y su temperatura de reblandecimiento y mejora la estabilidad, pues disminuye el número de dobles enlaces [143], [155].

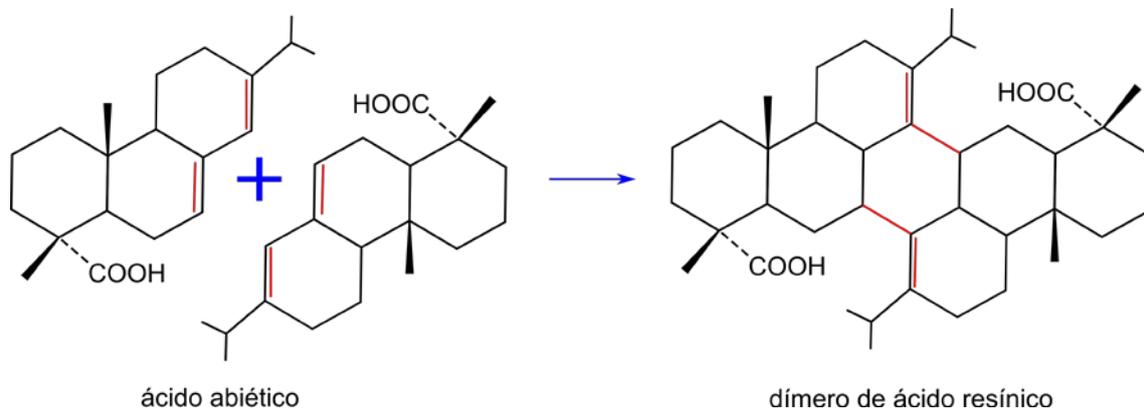


Figura I.28. Ejemplos del proceso de dimerización de los ácidos resínicos
Adaptado de: [155], [156].

Generalmente la dimerización de la colofonia se logra mediante catálisis ácida. El grado de polimerización varía con el tiempo y la temperatura a la que se realiza la modificación [142], [156].

La colofonia dimerizada es un producto comercialmente importante debido a sus excelentes propiedades adhesivas y de formación de película, por lo que sus aplicaciones abarcan adhesivos, películas, barnices e incluso en la formulación de sistemas transdérmicos de administración de fármacos [150].

3.4.5.5. Modificación con aldehído

Para modificar la colofonia con formaldehído, se llevan a cabo diferentes reacciones realizadas bajo condiciones específicas para formar productos de adición. Este tipo de reacciones no necesariamente hace que los ácidos tipo abietano sean menos propensos a la autooxidación debido a que el sistema conjugado de dobles enlaces todavía está presente [143].

3.4.5.6. Saponificación

La saponificación es una reacción de los ácidos de resina con sales metálicas mediante la cual se producen resinatos. Estos resinatos se pueden preparar mediante fusión o precipitación. En el método de precipitación, una solución de sal de metal pesado se agrega a un resinato de sodio soluble, lo que produce un resinato de metal pesado insoluble en agua. En el método por fusión, la colofonia se fusiona con un hidróxido u

óxido metálico. Los hidróxidos, óxidos y diversos compuestos metálicos reaccionan con el grupo carboxilo de los ácidos resínicos para formar jabones y resinatos. En este proceso, compuestos como el sodio y potasio, entre otros metales alcalinos forman sales solubles en agua, mientras que las sales de los metales alcalinotérreos (por ejemplo, magnesio y calcio) son solubles en disolventes orgánicos. En el producto final (resinatos), el sistema reactivo conjugado de dobles enlaces todavía está presente, aunque el efecto puede variar dependiendo de la solubilidad [143], [146].

4. Estado del arte

4.1. Fuentes de búsqueda de información consultadas

El punto de partida de cualquier investigación es el conocimiento de los trabajos previos realizados en el campo y la temática en la cual se pretende investigar. De esta manera, es posible plantear correctamente un tema de investigación, y tener una base científico-bibliográfica que permita el posterior desarrollo de la investigación, con el consecuente cumplimiento de los objetivos proyectados.

Por tanto, para conocer el estado del arte que engloba a la investigación realizada en la presente tesis doctoral, se procedió a revisar los documentos, reportes, publicaciones e investigaciones realizadas hasta el momento, dentro del campo de materiales poliméricos, los polímeros biodegradables, las resinas de pino, la colofonia y sus derivados.

Para esto, se hizo uso de la información encontrada en un “*citation index*”. Un “*citation index*” es una herramienta digital que engloba información bibliográfica de diferentes bases de datos, y permite tanto la localización de la información, así como el seguimiento de las citas de documentos que se han empleado en nuevas investigaciones.

Por lo tanto, se realizó una serie de búsquedas en el “*citation index*” “*Web of Science*”, que permite el acceso a seis bases de datos diferentes, las cuales son:

- Colección principal de Web of Science
- Current Contents Connect
- Derwent Innovation index
- KCI-Korean Journal Database
- MEDLINE®
- Russian Science Citation Index
- SciELO Citation Index

Con las correspondientes búsquedas, se pudo recabar la información pertinente a la temática planteada en la presente tesis doctoral, y profundizar la búsqueda dentro de campos especializados en el área científica de materiales.

Así, la recopilación de información se dividió en diferentes fases de búsqueda, de modo que se pudo compilar la mayor cantidad de información sobre el tema, y también permitió profundizar en el área de interés. Dado que la plataforma “*Web of Science*” recopila información disponible desde el año 1900, la misma permite clasificar toda la

información según el interés del investigador. Por lo tanto, en todas las búsquedas realizadas se escogió un dominio de investigación y dentro de este, se seleccionaron cuatro áreas de investigación que guardan relación con el presente trabajo.

El dominio de la investigación y las áreas específicas seleccionadas fueron:

Dominio:

- “Science and technology”

Áreas:

- “Materials Science”
- “Chemistry”
- “Engineering”
- “Polymer Science”

Además de estos filtros seleccionados, se prefirió como tipo de documento a aquellos enmarcados como “articles”, con el fin de acceder a la información más relacionada al tipo de la investigación experimental, realizada en esta tesis doctoral.

Los términos usados en las búsquedas se rigieron al uso del idioma inglés, puesto que la mayoría de las publicaciones científicas se realizan en esta lengua, y de este modo se puede recolectar una mayor cantidad de información científica.

4.2. Análisis de la documentación y estudio estadístico por año de publicación

4.2.1. Primera fase de búsqueda

Como primer paso de la búsqueda bibliográfica, se investigó de manera general la documentación que genera la búsqueda con palabras claves relacionadas al presente trabajo. De este modo, los términos de búsqueda inicial que se utilizaron fueron:

- “biopolymers”
- “pine resin”
- “gum rosin”
- “colophony”

Esta primera búsqueda se realizó con el objetivo de determinar no solo el interés actual en estos materiales, sino también su influencia en las investigaciones actuales.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla I.7, donde se reportan el número de publicaciones y el número de citas desde 1900 hasta la actualidad, y el *h*-index, el cual muestra un número *h* de artículos que tienen como tema el término de búsqueda, y que han sido citados al menos *h* veces cada uno, lo que sirve como un indicador del impacto de un tema

Tabla I.7. Número de documentos encontrados con las principales palabras clave para la búsqueda bibliográfica

Información recolectada	Término de búsqueda			
	Biopolymers	Pine resin	Gum rosin	Colophony
Número de publicaciones	15869	1592	1429	213
Total de citas	-	28063	33188	3532
<i>h</i> -index	-	68	81	33

En los resultados de esta primera búsqueda se puede ver que, en las áreas de interés, la investigación en biopolímeros es elevada, a tal grado de que no resulta factible para el citation index realizar un informe de citas. Además, la investigación con colofonia o “gum rosin” tiene un alto impacto, lo que se puede corroborar con el total de citas y el *h*-index. Por el contrario, la palabra clave “colophony” tiene muchas menos citas que la palabra “gum rosin” a pesar de ser sinónimos, lo que puede deberse al uso técnico de esta palabra en el idioma inglés. Finalmente, la palabra clave “pine resin”, aunque presenta un alto número de publicaciones, su *h*-index es menor que el de la colofonia (“gum rosin”).

En la Figura I.29 se muestra una relación entre el número de citas con el número de publicaciones de cada tema en función del tiempo. Los resultados muestran que el número de citas sobre estos temas empieza aproximadamente en el año 2000, excepto para el término “colophony”, la cual registra citas iniciales alrededor del año 1970. Además, se puede constatar que el interés de las investigaciones en estos temas ha aumentado de forma considerable.

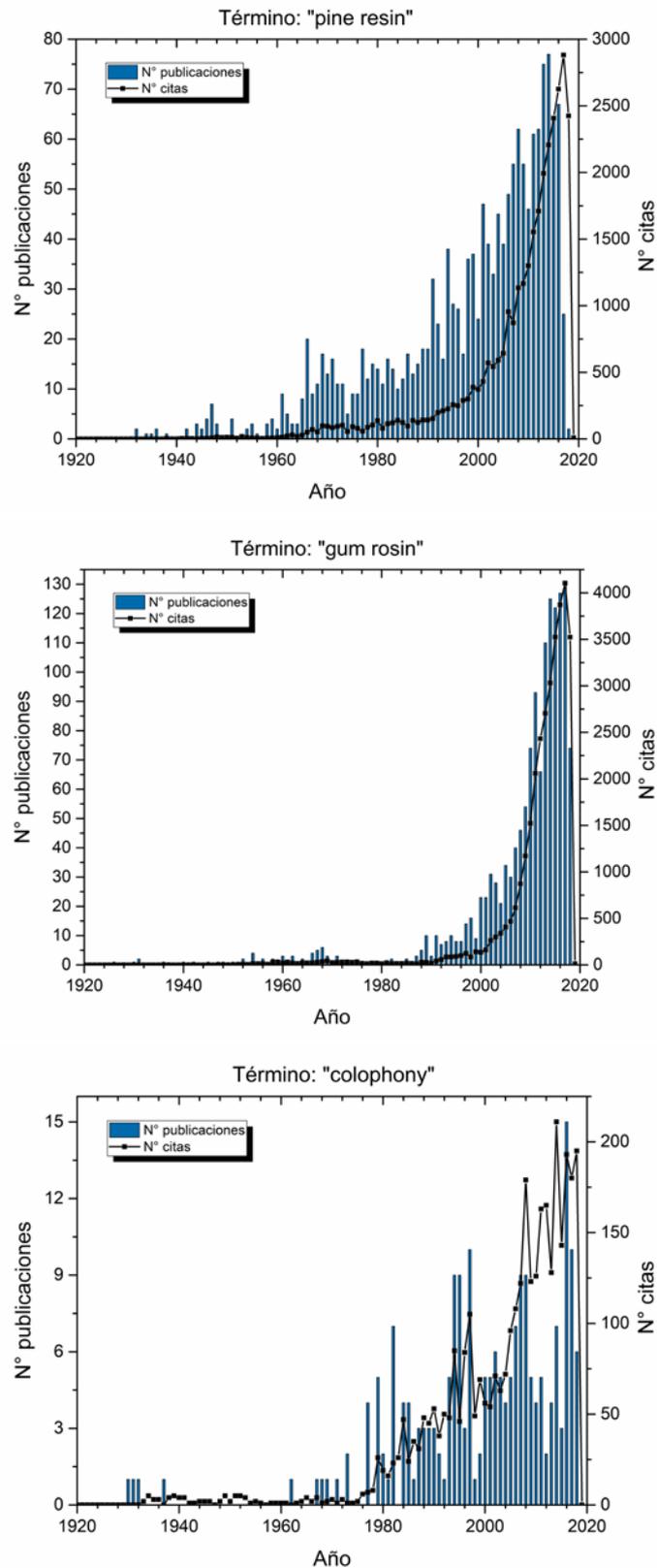


Figura I.29. Relación entre el número de citas y el número de publicaciones basados en las palabras clave seleccionadas

Si se realiza un análisis más profundo, en cuanto a la relación entre la suma de citas y de publicaciones se encuentra lo siguiente:

- Respecto al término “Biopolymers”

La plataforma no permite realizar una comparación con el número de citas, pero se puede inferir que existe un alto interés en el tema.

- Respecto al término “Pine resin”

Se han encontrado publicaciones sobre resina de pino, en las áreas seleccionadas (“Materials Science”, “Chemistry”, “Engineering”, “Polymer Science”), desde 1930. La mayor tendencia de investigación se tiene alrededor del año 2010, después del cual el interés en la publicación de temas relacionados a este término disminuye.

- Respecto al término “Gum rosin”

Su interés en publicaciones empieza aproximadamente en el año 1970 a partir del cual las publicaciones incrementan rápidamente hasta alcanzar un máximo alrededor del 2008. Actualmente, aunque las publicaciones sobre este material han disminuido, el número de citas ha aumentado, por lo que se puede deducir que estas publicaciones tienen influencia en futuros trabajos sobre aplicaciones de colofonia.

- Respecto al término “Colophony”

Se encontró un alto interés en este material desde 1980, aunque se registran algunas publicaciones previas. Este término alcanza un máximo en el año 2008 y no muestra una tendencia constante ni en el número de publicaciones ni en el número de citas. Al ser un sinónimo del término “gum rosin” es posible que existan problemas de tecnicismo en el uso de esta palabra.

Basados en los resultados analizados y en los intereses del presente trabajo, el término “pine resin” quedará descartado para futuras búsquedas de bibliografía, por tratarse de un término muy general en referencia al material estudiado y utilizado en la presente tesis doctoral. Como quedó descrito en el capítulo anterior, la colofonia es la fracción no volátil de la resina de pino, por lo que es la colofonia, y no la resina, la tiene un mayor uso en el área de la ciencia materiales.

Por otro lado, dado que las palabras “gum rosin” y “colophony” son sinónimos, se utilizó el operador “booleano” OR para determinar el número de artículos que tuvieran al menos uno de los dos términos, y se encontró que en total existen 1630 cuyo tema central es la colofonia, frente a los 1429 resultados generados usando solamente el término “gum rosin” o los 213 usando la palabra “colophony”.

4.2.2. Segunda fase de búsqueda

Una vez analizados los primeros resultados y definido el interés en los materiales a ser estudiados en esta investigación de manera general, se realizó una segunda fase de búsqueda mucho más específica. En esta fase se emplearon los términos “thermoplastic starch” que corresponde al campo de los materiales biodegradables, y “gum rosin derivatives”, correspondiente a los derivados de colofonia. Los resultados obtenidos de la búsqueda se presentan en la Tabla I.8

Tabla I.8. Número de documentos encontrados en la búsqueda bibliográfica con las palabras clave específicas

Información recolectada	Término de búsqueda	
	Thermoplastic starch	Gum rosin derivatives
Número de publicaciones	1774	88
Total de citas	45151	1703
h-index	100	24

En los resultados de la segunda fase de búsqueda, se puede observar que el número de publicaciones disminuye considerablemente al profundizar en el tema, con respecto a la primera fase de búsqueda, la cual tenía un carácter más general. No obstante, por el número de citas se puede inducir que son temas de interés. Por tanto, para determinar la relevancia del estudio sobre estos materiales se realizó una relación entre del número de citas y publicaciones obtenidos para cada término específico, que se muestra en la Figura I.30.

De los resultados mostrados en la Figura I.30 se puede establecer el siguiente análisis:

- Respecto al término “Thermoplastic starch”

Se determinó que, aunque existen publicaciones desde 1977, el interés en este tema empieza a despuntar desde la década de los 90 y tiene un crecimiento casi exponencial hasta el 2015. Luego de esto, para los años 2016, 2017 y 2018 existe una disminución de las publicaciones con respecto al 2015. Por otro lado, el número de citas ha aumentado de manera general, lo que indica que se están usando las publicaciones reportadas para nuevas investigaciones basadas en este tipo de material.

- Respecto al término “Gum rosin derivatives”

Se encontró que hay publicaciones sobre derivados de la colofonia desde antes de 1962; no obstante, la investigación de manera constante sobre esta temática se da desde aproximadamente los años 90. A partir del año 2000, el número de publicaciones crece paulatinamente, y alcanza un valor máximo en 2014. Además, se observa que

para el 2017, las publicaciones disminuyen, pero el número de citas se mantiene con respecto a los años pasados. En cuanto al número de citas, éste ha crecido rápidamente desde el año 2000.

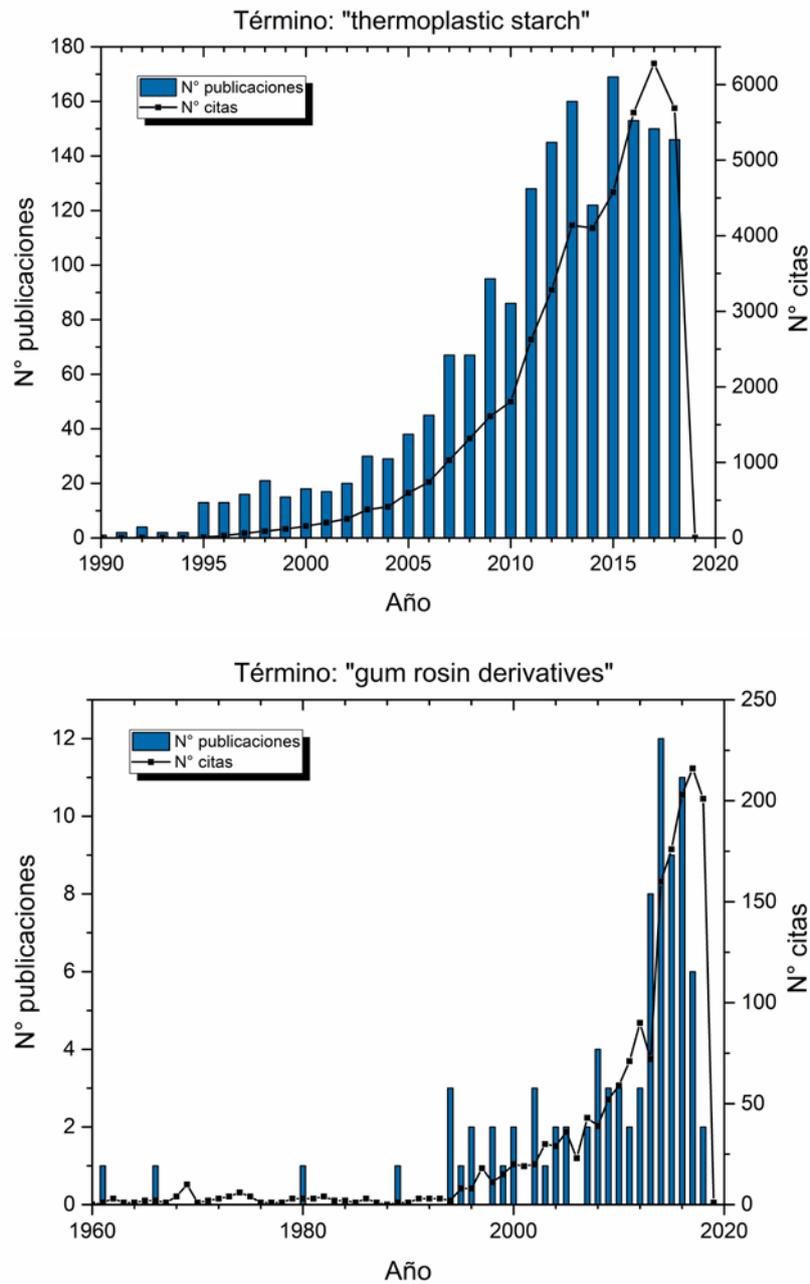


Figura I.30. Relación entre el número de citas y el número de publicaciones basados en las palabras clave específicas

A partir del análisis expuesto, se puede concluir que el estudio de derivados de colofonia y de almidón termoplástico es de alto interés, dentro del campo de los materiales biodegradables, y que, además presenta una tendencia de investigación creciente.

4.2.3. Tercera fase de búsqueda

Como fase final del análisis de la búsqueda bibliográfica, se usó el nexos lógico de búsqueda “AND” para consultar si existían trabajos en los que se empleen la colofonia o sus derivados como aditivos de biopolímeros o donde se estudien las mezclas de almidón termoplástico y colofonia o sus derivados.

De esta manera, los términos de búsqueda quedaron definidos como:

- “Biopolymers AND gum rosin”
- “Thermoplastic starch AND gum rosin”, y
- “Biopolymers AND gum rosin AND additives”.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla I.9.

Tabla I.9. Número de documentos encontrados en la búsqueda bibliográfica en la tercera fase de búsqueda

Información recolectada	Término de búsqueda	
	Biopolymers AND gum rosin	Thermoplastic starch AND gum rosin
Número de publicaciones	19	1
Total de citas	142	45
h-index	7	1

Como se puede ver en la Tabla I.9, se encontraron 19 publicaciones en las que se tienen juntas las palabras biopolímeros y colofonia, la mayoría de las cuales han sido publicadas entre 2013 y 2017, lo que muestra el interés actual en este tema de investigación, y se corrobora con el análisis de las citas, donde se determinó que a partir del 2012 este número empezó a crecer rápidamente, por lo que se concluye que la mayoría de citas de este tema son de los últimos 4 años.

La búsqueda de las palabras referentes a las mezclas de almidón termoplástico con colofonia solo encontró una publicación, la cual se reporta en la revista “Carbohydrate Polymers”. Este documento se trata de un “review”, donde se analizan las posibilidades

no exploradas de uso de composites de polisacáridos, pero en ninguna parte se refiere a una mezcla de almidón termoplástico con colofonia [157]. Además, se puede ver en la Tabla I.9, que existen 45 citas de estas publicaciones, las cuales se han realizado en los últimos 4 años, lo que demuestra un interés creciente en este tema.

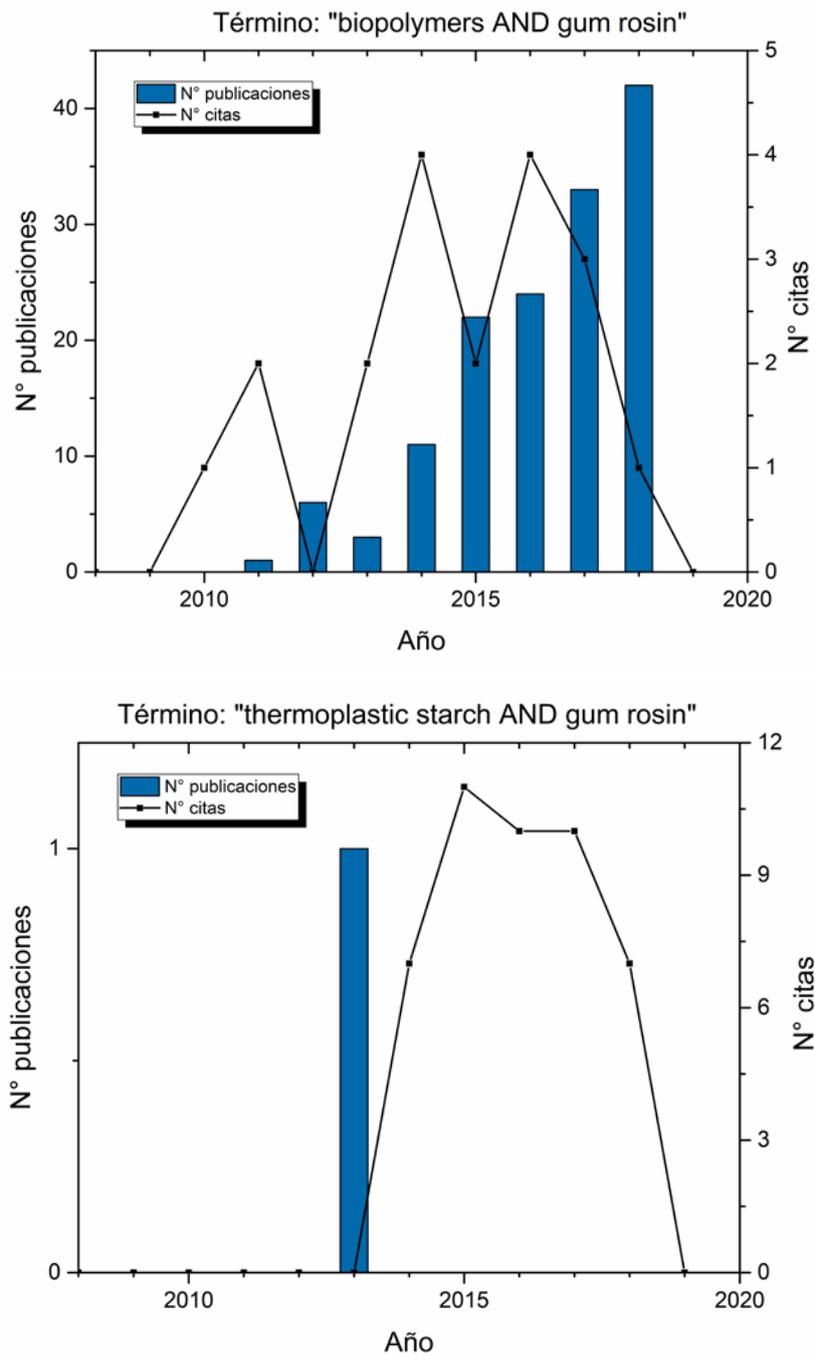


Figura I.31. Relación entre el número de citas y el número de publicaciones basados en las combinaciones de palabra usando el nexó lógico "AND"

Con respecto a la búsqueda referente al uso de colofonia como aditivo para biopolímeros, esta no se generó artículos relacionados en el citation index empleado. Finalmente, en la Figura I.31 se muestra la relación entre el número de citas y el número de publicaciones para las búsquedas mencionadas. En estos gráficos se observa que el interés creciente en el tema tanto de mezclas de biopolímeros con colofonia como de almidón termoplástico con colofonia es reciente, ya que tanto las publicaciones como las citas datan a partir del 2012 aproximadamente, y la investigación en este campo tiene una tendencia creciente, como muestran los resultados de la búsqueda.

Por todo el análisis realizado se concluye que existe un campo de investigación aún no explorado, el cual es de interés científico en el área de materiales en general, y específicamente dentro del área de la resina de pino, la colofonia y sus derivados, empleados como aditivo de biopolímeros y materiales biodegradables.

II. Planificación y Objetivos

1. Preámbulo

En el capítulo anterior se ha descrito una visión global de los materiales biodegradables, así como los pormenores de los materiales principales motivos de esta tesis: el almidón termoplástico y las resinas de colofonia.

Introducción

Se ha visto que, en las últimas décadas, ha habido una tendencia hacia el uso de materiales que sean biodegradables y que provengan de fuentes renovables. Por un lado, la generación y obtención de los plásticos sintéticos tradicionales está ligado principalmente a la extracción y producción del petróleo, el cual es una fuente no renovable [34], [141]. Por otro lado, existen una creciente preocupación por la generación de residuos que no se degraden a corto plazo [5], [7].

Se reportó que la producción mundial de plásticos en el 2019, solo en Europa, llega a 57.9 millones de toneladas, mientras que a nivel mundial se cuenta con 368 millones de toneladas [4]. Por otro lado, existe una constante preocupación acerca de los desechos que generan los materiales plásticos. Se calcula que un total de 8300 millones de toneladas métricas de plástico han sido producidas desde los inicios de su producción. De este modo, como consecuencia de su consumo y de la incorrecta disposición final de los residuos, se han generado un total acumulado de 6300 millones de toneladas de basura plásticas, estimada hasta el 2015. Según el estudio publicado por Geyer *et al.* (2017), si las tendencias de producción de plásticos y generación de basura plástica se mantienen, para el 2050 se habrán desechado 12.000 toneladas métricas de basura plástica [3].

Así, uno de los inconvenientes de los plásticos tradicionales, de cara al cuidado del medio ambiente, es su baja degradabilidad [158], [159]. Este ha sido una de las motivaciones para que las investigaciones centren sus esfuerzos en formular nuevos materiales, que puedan hacer frente a los plásticos tradicionales y que sean ambientalmente amigables (biodegradables y que provengan de fuentes renovables).

Las cifras de producción a nivel mundial de bioplásticos mostraron que, en el 2020, 2.11 millones de toneladas han sido fabricadas, de lo cual un 41.9 % son materiales bioplásticos no biodegradables, y el porcentaje restante (58.1 %) son materiales bioplásticos que sí se biodegradan. De estos últimos, las mezclas con almidón representan el 18.7 % del total de producción y 18.7 % se lleva la producción del PLA. Por tanto, las mezclas con almidón (junto a la producción de PLA) han llegado a ocupar el primer lugar de los materiales de mayor producción de los bioplásticos biodegradables y no biodegradables [45]. Además, entre los polímeros biobasados que se comercializan actualmente, aquellos derivados de los recursos agroindustriales son los más económicos, tales como el almidón, en su forma de almidón termoplástico [8]. Por tanto,

cada vez más se ha abierto el mercado para los materiales bioplásticos o biopolímeros, y específicamente, para materiales provenientes del almidón.

De este modo, como material, el TPS muestra ciertas características destacables como ser un recurso renovable, ser un material bastante económico en comparación con los termoplásticos sintéticos y la posibilidad de su procesamiento en las máquinas convencionales que se usan para los materiales plásticos a nivel industrial, por lo que su introducción en el mercado no ha requerido de inversión para la industria plástica. Además, posee una compostabilidad total sin generar residuos tóxicos, tiene un amplio rango de propiedades según el nivel de plastificante, el tipo del plastificante y la fuente botánica de almidón. Finalmente, en comparación con el petróleo y los recursos fósiles, el precio del almidón se mantiene estable y a veces tiende a disminuir debido a la sobreproducción de cereales en el mundo [77].

Desafortunadamente, el TPS muestra varios problemas y limitantes desde el punto de vista de material el momento de ser empleado en ciertas aplicaciones, en comparación con otros biopolímeros y los polímeros sintéticos. Como se expuso previamente, el almidón termoplástico (TPS) presenta baja resistencia a la tracción, baja permeabilidad a los gases y pobres propiedades de barrera al vapor de agua [1], [28], [76]. Además, la alta higroscopicidad (sensibilidad a la humedad) de este material le dificulta que pueda ser usado, entre otros, en el campo de empaques y embalajes [80]–[82]. Finalmente, presenta un envejecimiento rápido debido a la retrogradación [47], [78].

Es así como, las aplicaciones de los productos fabricados a partir del almidón están limitadas por sus pobres propiedades mecánicas y su baja estabilidad frente a condiciones ambientales en las que la humedad es elevada. Estas desventajas se convierten en el punto de partida de la presente investigación, y las motivaciones para encontrar la manera de optimizar las propiedades de este material.

Con el objetivo de contrarrestar las limitaciones que presentan los polímeros obtenidos a partir del almidón en cuanto a propiedades mecánicas y químicas, y a su alta degradación, se pueden realizar modificaciones de su estructura molecular mediante métodos químicos y microbianos. Aunque este tipo de modificación puede dar buenos resultados, resultan procesos de altos costos y puede tener consecuencias respecto a la toxicidad de los productos finales y subproductos obtenidos durante las reacciones químicas. Además, las reacciones químicas conducen a algunas incidencias sobre el peso molecular del almidón, con una disminución debido a los enlaces de cadena, por lo que las propiedades mecánicas se alteran [77].

De esta manera, la opción más viable para mejorar las propiedades del almidón desde el punto de vista tanto técnico y de procesamiento, como económico, es la incorporación de aditivos a las mezclas de TPS, mediante el uso de equipos de procesamiento

convencionales (extrusión e inyección), los cuales, para mantener su estado de bioplástico, deben ser naturales y renovables y, además, de bajo costo.

Así, la colofonia o (*gum rosin* en inglés), proveniente de la resina de pino, aparece como componente aún no explorada ampliamente en el campo de investigación en materiales. La resina de pino no procesada o miera, consiste principalmente en una mezcla de terpenoides, en la cual se encuentran grandes cantidades de ácidos resínicos y forman parte de la secreción pegajosa que generan los árboles de pino como una respuesta para defensa propia de estas plantas al ataque de plagas y organismos patógenos [132], [137], [139], [140].

Del total de componentes de la resina de pino, alrededor de un 15 % es esencia de trementina, 70 % de un residuo fijo o colofonia, y 15 % de impurezas. Luego de ser separadas por procesos de destilación, las distintas fracciones y sus constituyentes químicos pueden usarse en diversas aplicaciones. Adicionalmente, dado que las colofonias tienen poca estabilidad debido a la insaturación, pueden ser modificada como derivados más estables tales como sales, ésteres, aductos de anhídrido maléico, colofonias hidrogenadas y desproporcionadas. Entre otras aplicaciones, la colofonia y sus derivados pueden emplearse en sectores como la industria del papel y pegamentos, pinturas y barnices cosméticos y ceras depiladoras, tintas de impresión, adhesivos y productos alimenticios [133], [136], [141], [147], [148].

Sin embargo, el uso de estos componentes dentro del campo de los materiales aún no ha sido estudiado a profundidad. Dentro del grupo de investigación del Profesor Juan López-Martínez, en la Universidad Politécnica de Valencia – Escuela Politécnica Superior de Alcoy (EPSA), donde se realizó la presente tesis doctoral, se han llevado a cabo estudios preliminares, donde se prueba la eficacia del uso de la colofonia, como aditivo de plásticos sintéticos [160]. Además, la bibliografía reporta el uso de la colofonia o goma rosin como aditivo para mezclas de PLA/PBAT [161], y de películas de PLA [162].

Finalmente, la búsqueda bibliográfica reflejó el alto interés de investigación en los materiales biodegradables, y específicamente en materiales referentes al almidón termoplástico (TPS); y que también hay un gran potencial de investigación en lo que respecta a la colofonia y sus derivados. La búsqueda de información no reportó resultados referentes al estudio de formulaciones de TPS con la colofonia o derivados. Por tanto, se sustenta que existe un campo de investigación aún no explorado referente al uso de la resina de colofonia como aditivo para biopolímeros, el cual es de interés científico en el área de materiales.

Estos son los motivos que han llevado a plantear esta tesis doctoral, pensada en estudiar las mezclas de TPS con derivados de colofonia. Por lo que se pretende desarrollar un polímero termoplástico biodegradable a partir del almidón termoplástico y aditivado/compatibilizado con colofonia y sus derivados, el cual se espera sirva como

una alternativa a los plásticos de origen sintético, así como también para obtener un material de mejores características y propiedades, que los materiales termoplásticos actuales que provienen del almidón. El uso del almidón termoplástico podría reducir la dependencia, que existe actualmente, del petróleo como fuente para materiales de uso cotidiano y a su vez, ayudar a mitigar la contaminación ambiental causada por materiales desechados y no tratados correctamente.

Así, para esta investigación, se propuso estudiar el efecto que tiene la colofonia y sus derivados, como aditivos en las mezclas de almidón termoplástico con miras a reforzar las propiedades limitantes del TPS. La inclusión de la resina en este material podría mejorar las propiedades claves para ampliar el uso y aplicación del TPS, como mejorar las propiedades mecánicas, disminuir la sensibilidad a la humedad y aumentar las propiedades barrera a gases del material (como la permeabilidad al oxígeno), entre otras. Para ello se plantearon los objetivos descritos a continuación.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

El objetivo general del presente trabajo es estudiar el uso de la colofonia y sus derivados, como aditivos sostenibles para modular las propiedades de biopolímeros basados en almidón termoplástico (TPS).

2.2. Objetivos específicos:

Para poder alcanzar el objetivo general de la presente investigación, se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- Como trabajo previo con una matriz sintética, estudiar el efecto de un derivado de colofonia sobre las propiedades de un plastisol de PVC plastificado con aceite epoxidado de linaza, mediante sus propiedades mecánicas, térmicas, físicas y estructurales.
- Como trabajo previo con una matriz biodegradable, estudiar el efecto de la colofonia en una mezcla de mezclas PLA/PBAT mediante sus propiedades mecánicas, térmicas, físicas y estructurales.
- Formular materiales de almidón termoplástico (TPS), mediante el uso de almidón de maíz y glicerol, y estudiar las condiciones óptimas de procesamiento.
- Estudiar el efecto de la incorporación de la colofonia y cuatro derivados de colofonia en una matriz de almidón termoplástico, a través de sus propiedades mecánicas, térmicas, físicas y morfológicas.
- Seleccionar los derivados de colofonia, que permitan el mejor balance en las propiedades del material final.
- Estudiar el efecto de la incorporación de la colofonia y dos de sus derivados seleccionados, en un TPS de interés comercial, mediante sus propiedades mecánicas, térmicas, morfológicas y estructurales.

- Determinar el comportamiento de desintegración bajo condiciones de compostaje de cada una de las formulaciones de TPS de interés comercial preparadas.
- Estudiar la microestructura del TPS de interés comercial compatibilizado con colofonia y dos de los derivados seleccionados mediante técnicas microscópicas.

Para alcanzar los objetivos descritos, se han establecido una serie de etapas a desarrollar durante la investigación, las cuales se describen a continuación en la planificación de la investigación, presentada en el numeral II.3.

3. Planificación de la investigación

Con el objetivo de formular materiales biodegradables con el uso de colofonia y sus derivados, a partir de mezclas de almidón termoplástico (TPS), primero se partió por la selección de los materiales a ser utilizados y evaluados en el presente trabajo, los cuales se listan a continuación:

- Almidón de maíz en polvo
- Glicerol
- Almidón termoplástico comercial (TPS comercial)
- Colofonia o Gum Rosin (GR)
- Éster de trietilén glicol de colofonia (TEGR)
- Colofonia modificada con anhídrido maléico (CM)
- Resina dismutada de colofonia (RD)
- Éster de glicerol de colofonia de grado alimenticio (UG)
- Éster de pentaeritritol de colofonia (UT)
- Éster de pentaeritritol de colofonia estabilizado (LF)

El almidón de maíz utilizado fue elegido en función de su disponibilidad en el mercado local. Se decidió utilizar como plastificante al glicerol, a raíz de la revisión bibliográfica [1], [28], [77], [78]. El almidón termoplástico comercial fue seleccionado debido a su interés comercial y disponibilidad de adquisición [41].

Para aditivar las mezclas, se seleccionó como punto de partida a la colofonia, debido a que se trata del componente sólido de la resina de pino sin modificaciones químicas. Por otro lado, sus derivados fueron seleccionados con el fin de evaluar si la modificación de la resina, el alcohol de procedencia y sus propiedades específicas, tenía alguna influencia en las propiedades del material final.

Las características de cada una de las resinas se presentan en el subcapítulo III.1. Materiales del capítulo III. Experimental.

Dentro de cada una de las etapas planteadas en el presente trabajo, se realizaron los siguientes ensayos de caracterización respectivamente:

- Propiedades mecánicas:
 - Ensayos de resistencia a la tracción
 - Ensayos de resistencia a la flexión
 - Ensayos de resistencia al impacto
 - Ensayo mecánico dinámico (DMA)
 - Determinación de la dureza

- Propiedades térmicas:
 - Ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC)
 - Ensayos de termogravimetría (TGA)
 - Determinación de la temperatura de deflexión térmica (HDT)

- Propiedades físicas:
 - Medición del color
 - Determinación de la mojabilidad
 - Evaluación visual (en el caso de films)

- Propiedades morfológicas:
 - Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)
 - Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) (en el caso de films)

- Caracterización estructural:
 - Espectroscopía de infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR)

- Propiedades de desintegración bajo condiciones de compostaje:
 - Grado de desintegración bajo condiciones de compostaje en laboratorio

- Propiedades de barrera:
 - Determinación de la tasa de transmisión de oxígeno (OTR)

La Figura II.1 resume de forma esquemática, la planificación de la investigación planteada para este trabajo de investigación.

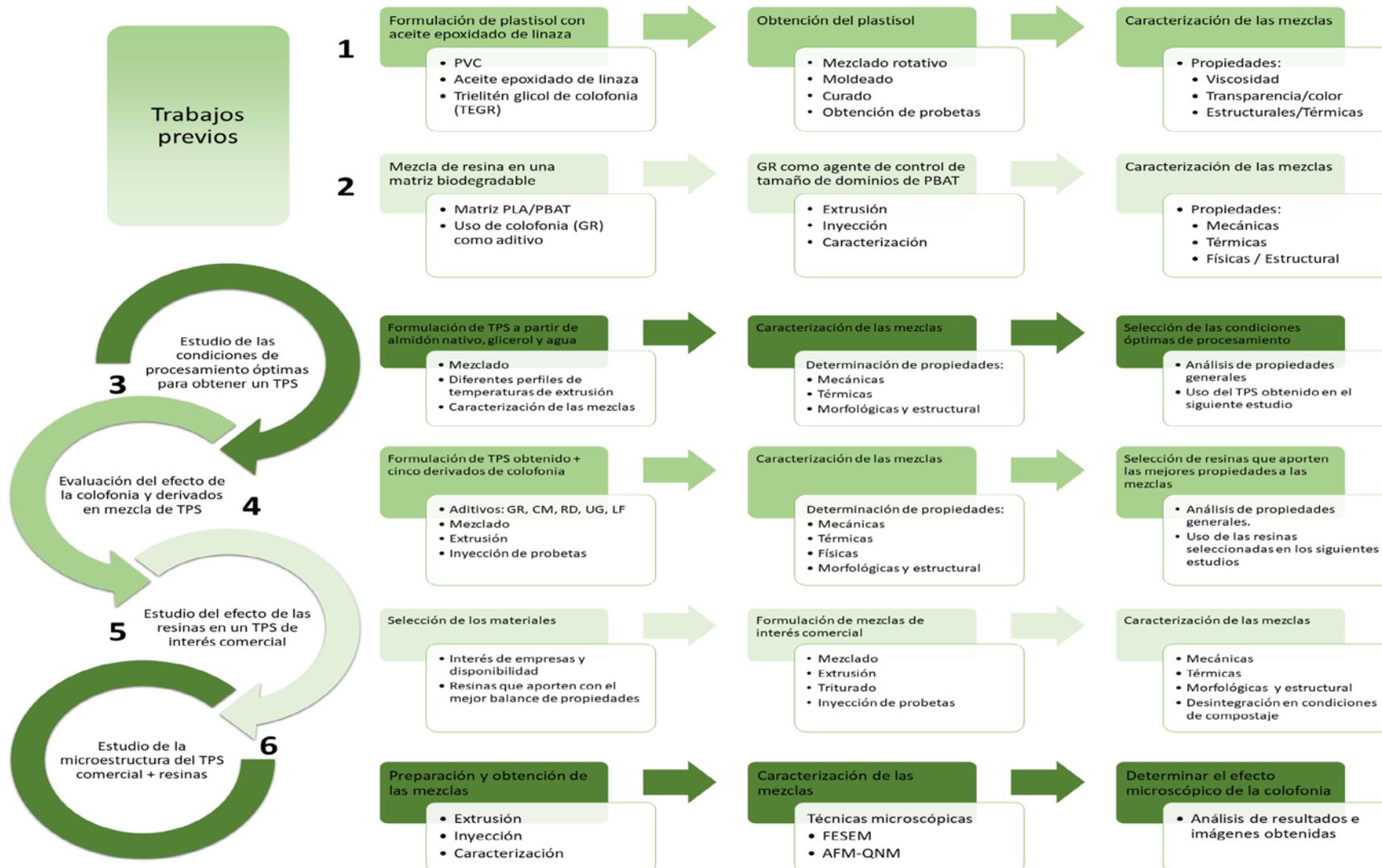


Figura II.1. Esquema de la planificación de la investigación

III. Experimental

1. Materiales

Los materiales empleados en la presente tesis doctoral se detallan a continuación:

Para el estudio preliminar realizado con una matriz sintética:

- Resina de poli (cloruro de vinilo) (PVC) del tipo Lacovyl PB 1172 H, provista por Atofina UK Ltd. (Midlands, Reino Unido). Esta resina presentaba un valor k (kwert value) de 67, obtenido mediante ensayo bajo la norma ISO 1628-2.
- Como plastificante se usó aceite epoxidado de linaza (en inglés epoxidized linseed oil – ELO), cuyo número CAS es 8016-11-3. Sus características principales son: peso molecular de 930 g/mol, viscosidad de 12–16 Pa.s), concentración de ácidos grasos con 4.5 % de ácido esteárico, 6.5 % de ácido palmítico, 15.5 % de ácido linoleico, 19.5 % de ácido oleico y 53 % de ácido linolénico [163]. Este aceite fue provisto por Traquiza S.L. (Barcelona, España).
- Como agente para incrementar la viscosidad se usó un éster de trietilén glicol de colofonia (TEGR), bajo el nombre comercial de Unik Tack L360, detallado en la Tabla III.1.

Tabla III.1. Resinas de pino utilizadas para estudios preliminares en la presente tesis doctoral y sus especificaciones

Nombre comercial	Abreviatura	Proveedor	Especificaciones técnicas
Unik Tack L360	TEGR	United Resins (Figueira da Foz, Portugal).	<ul style="list-style-type: none"> • Éster de trietilén glicol de colofonia • Agente para incrementar la viscosidad en mezclas • Viscosidad 50–70 Pa. s
Colofonia o Gum rosin	GR	Sigma Aldrich (Mostoles, España)	<ul style="list-style-type: none"> • Resina natural de colofonia • CAS: 8050-09-7 • Peso molecular: 302 g/mol • Punto de fusión: 66-93 °C • Punto de inflamación: 188 °C • Punto de reblandecimiento (bola anillo): 76 °C • Índice de acidez: 167 • Escala de color Gardner: 4+

Para el estudio preliminar realizado con una matriz biodegradable:

- Poli(ácido láctico) (PLA) del tipo 6201D, de la marca Ingeo™ Biopolymer, grado comercial, provisto por NatureWorks LLC (Minnetonka, Estados Unidos). La densidad del pellet es de 1.24 g/cm³, el índice de fluidez (MFI) 15-30 g/(10 min) medido a 210 °C. El PLA contiene 2 % de ácido D-láctico.
- Poli(butilen adipato-co-tereftalato) (PBAT), del tipo 2003 F, grado comercial, de la marca Biocosafe™, provisto por Xinfu Pharmaceutical Co. Ltd. (Zhejiang, China), cuya densidad fue de 1.25 g/cm³, MFI de < 6 g/(10 min) medido a 190 °C.
- Como aditivo, se usó colofonia (GR), cuyas características se detallan en la Tabla III.1..

Para los estudios con almidón termoplástico:

- Almidón de maíz empleado, también denominado almidón nativo en la presente tesis doctoral, fue de uso alimenticio, suministrado por Cargill (Barcelona, España).
- Como plastificante, se seleccionaron y utilizaron agua destilada, y glicerol, según el caso. El glicerol fue suministrado por Panreac Química Sau (Barcelona, España), de 99 % de pureza.
- Almidón termoplástico comercial (TPS comercial), del tipo Mater-Bi® NF 866, basado en almidón termoplástico y un poliéster alifático-aromático (polibutilén adipato co-tereftalato) (PBAT) y poliε-caprolactona (PCL). Su MFI fue de 3.5 g/10 min (150 °C/ 5 kg), y una densidad de 1.27 g/cm³, según especificaciones de la ficha técnica. Este material fue suministrado por Novamont SPA (Novara, Italia)
- Como aditivos, además de la colofonia (GR) tomada como referencia, se emplearon diversos tipos de resinas, detallados en la Tabla III.2

La Figura III.1 muestra la apariencia que tiene los distintos materiales utilizados para el estudio en la presente tesis doctoral, mientras que la estructura molecular de los componentes principales de las resinas de pino (resinas de colofonia) estudiadas se muestra en la Figura III.2.

Tabla III.2. Resinas de pino utilizadas para su estudio en mezclas con almidón termoplástico, en la presente tesis doctoral y sus especificaciones

Nombre comercial	Abreviatura	Proveedor	Especificaciones técnicas
Colmodif R-330	CM	LureSA (Segovia, España)	<ul style="list-style-type: none"> • Colofonia modificada con anhídrido maléico • CAS: 8050-28-0 • Punto de fusión: 120-130 °C • Punto de inflamación: no inflamable • Punto de reblandecimiento (bola anillo): 123 °C • Índice de acidez: 252 • Escala de color Gardner: 9
Residis 455	RD	LureSA (Segovia, España)	<ul style="list-style-type: none"> • Resina dismutada de colofonia • CAS: 8050-09-7 • Punto de fusión: 66-85 °C • Punto de inflamación: no inflamable • Punto de reblandecimiento (bola anillo): 74.6 °C • Índice de acidez: 157 • Escala de color Gardner: 4
Unik Tack P100	UT	United Resins (Figueira da Foz, Portugal)	<ul style="list-style-type: none"> • Éster de pentaeritritol de colofonia • CAS: 8050-26-8 • Punto de fusión: 90-100 °C • Punto de inflamación: no inflamable • Punto de reblandecimiento (bola anillo): 96 °C • Índice de acidez: 15 • Escala de color Gardner: 4
Unik Gum G88	UG	United Resins (Figueira da Foz, Portugal)	<ul style="list-style-type: none"> • Éster de glicerol de colofonia de grado alimenticio • CAS: 8050-31-5 • Punto de fusión: 84-88 °C • Punto de inflamación: > 228 °C • Punto de reblandecimiento (bola anillo): 87 °C • Índice de acidez: 7 • Escala de color Gardner: 5.7
Lurefor 125	LF	LureSA (Segovia, España)	<ul style="list-style-type: none"> • Éster de pentaeritritol de colofonia estabilizado • CAS: 8050-26-8 • Punto de fusión: 120-130 °C • Punto de inflamación: 250 °C • Punto de reblandecimiento (bola anillo): 125 °C • Índice de acidez: 11.9 • Escala de color Gardner: 7



Figura III.1. Apariencia de los materiales utilizados: a) almidón nativo, b) TPS sin procesar, c) TPS procesado, d) TEGR, e) GR, f) CM, g) RD, h) UT, i) UG, j) LF

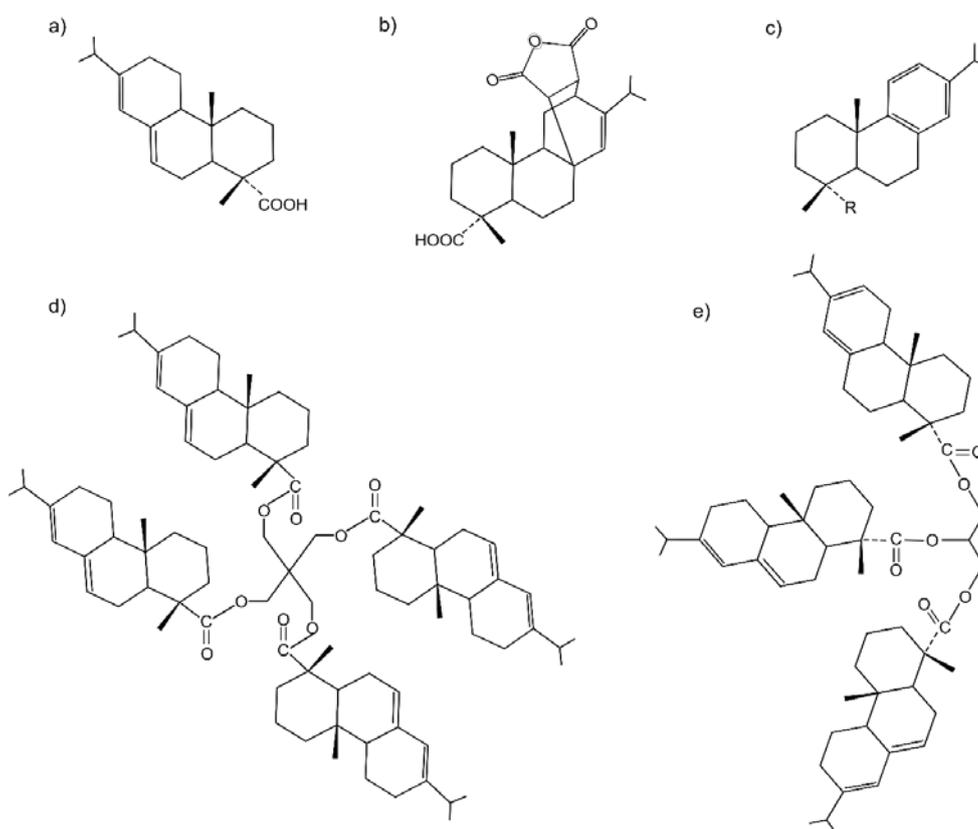


Figura III.2. Estructura molecular de las resinas utilizadas en el estudio: a) resina de colofonia o gum rosín (GR), b) colofonia modificada con anhídrido maléico (CM), c) resina dismutada de colofonia (ácido dehidroabiético) (RD), d) éster de pentaeritritol de colofonia (LF y UT), y e) éster de glicerol de colofonia (UG)

2. Técnicas de caracterización empleadas

2.1. Técnicas de análisis mecánico

2.1.1. Ensayo de tracción

El ensayo de tracción es una prueba que se basa en la deformación por estiramiento que sufre un material cuando es sometido a dos fuerzas aplicadas en sentido opuesto. De esta manera, los polímeros pueden presentar cuatro comportamientos diferentes cuando son sometidos a tracción, así [164]:

- Comportamiento frágil, como por ejemplo en materiales tipo poliestireno, acrílicos, estireno acrilonitrilo.
- Comportamiento rígido y resiliente, como por ejemplo en materiales tipo ABS, policarbonato, poliamidas.
- Comportamiento rígido y tenaz, como por ejemplo en materiales tipo poliestireno de alto impacto (HIPS), poliamidas modificadas de impacto.
- Comportamiento blando y tenaz, como en los elastómeros

En la Figura III.3 se pueden ver las gráficas aproximadas de los cuatro comportamientos que pueden tener los materiales poliméricos al ser sometidos a un ensayo de tracción [164].

El ensayo de tracción se realiza en una máquina de ensayos universal, donde los extremos superior e inferior de una probeta del material a ensayar se colocan entre mordazas [164]. La probeta es sometida a tracción a lo largo de su eje principal, a velocidad constante [165] mientras se mide la carga que ésta soporta y el alargamiento que se produce en la probeta [164], [166].

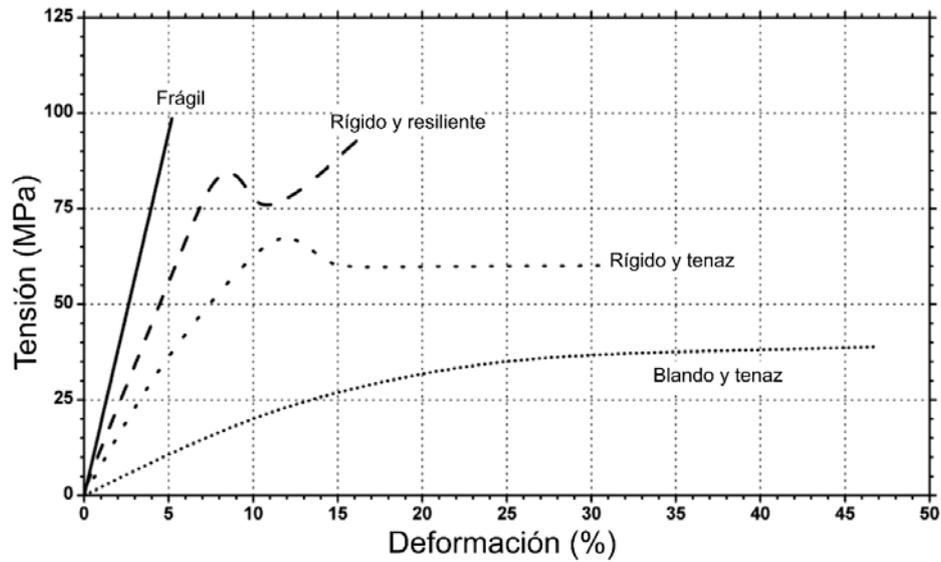


Figura III.3. Curvas tensión vs. deformación de cuatro comportamientos distintos de materiales poliméricos sometidos a tracción

Fuente: [164].

El resultado del análisis de tracción es la curva tensión – deformación, o Stress – Strain, en inglés. En la Figura III.4 se muestra una curva tensión - deformación típica, que se construye a partir de las dimensiones de la probeta con respecto a la carga aplicada, en cada instante de tiempo [164].

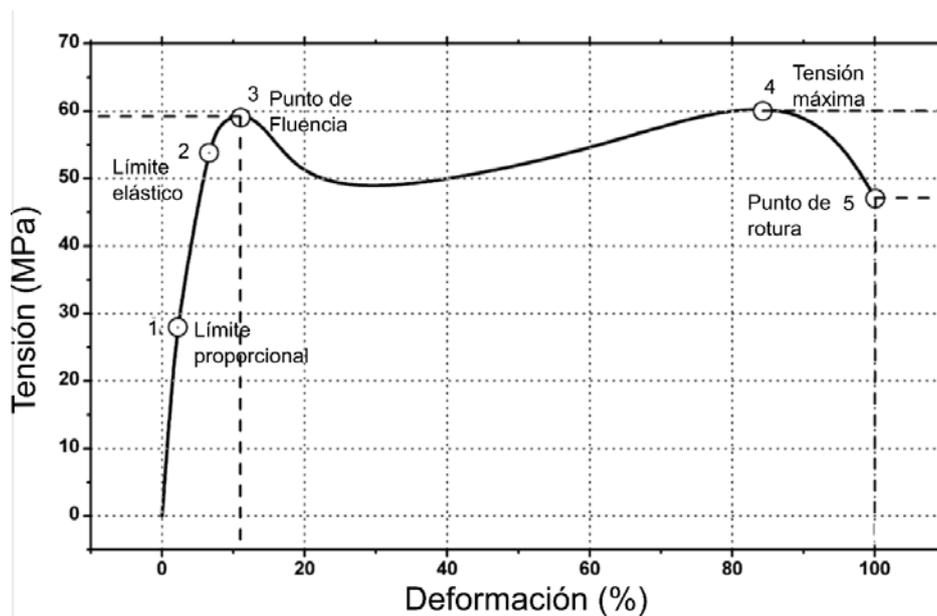


Figura III.4. Curva tensión - deformación típica

Fuente: [164].

En ella, se muestran los diferentes puntos de la curva tensión-deformación, los cuales permiten el análisis de resultados y la caracterización del material respecto a su resistencia a la tracción. Los puntos mostrados se describen a continuación:

- Punto 1: Límite proporcional, indica el final del comportamiento lineal del material.
- Punto 2: Límite elástico, indica el valor máximo de tensión que el material puede soportar sin sufrir deformación permanente.
- Punto 3: Punto de fluencia, es el valor a partir del cual el material se deformará sin un mayor incremento en la tensión.
- Punto 4: Tensión máxima, es la máxima tensión en la curva, el mayor valor de tensión que soportará el material antes de romperse.
- Punto 5: Punto de rotura, el punto donde el material falla finalmente [166].

De esta curva, se puede entonces obtener los valores de: la tensión en cada punto de la curva (σ), el límite elástico (σ_y), la resistencia máxima a la tracción (σ_u). Además, se puede calcular el módulo elástico (E), que indica la relación entre el esfuerzo a tracción con la deformación del material, en la zona elástica y es igual a la pendiente de la curva tensión-deformación en esta zona [164].

En la presente tesis doctoral, los ensayos de tracción se realizaron en una máquina universal de ensayos Ibertest Elib 30 de SAE Ibertest (Madrid, España) a temperatura ambiente. Se siguieron las especificaciones de la norma española UNE-EN ISO 527 [165] y la norma internacional ISO 527 [167]. Se utilizaron probetas tipo 1BA. De cada material se ensayaron al menos cinco probetas. La celda de carga fue de 5 kN y el ensayo se realizó a una velocidad de 10 mm/min. Además, todas las probetas fueron acondicionadas a 25 ± 1 °C y 50 ± 5 % de HR, durante las 24 horas previas al ensayo.

2.1.2. Ensayo de flexión

El ensayo de flexión permite determinar el comportamiento que presenta un material cuando es sometido a flexión. El ensayo consiste en doblar una probeta en forma de viga [168]. Con este fin, se utiliza una configuración que se conoce como flexión de tres puntos, donde la viga es apoyada en los extremos sobre soportes y se aplica una carga en la parte superior de la viga [164], [168]. En la Figura III.5 se presenta un esquema de la configuración del ensayo de flexión a tres puntos.

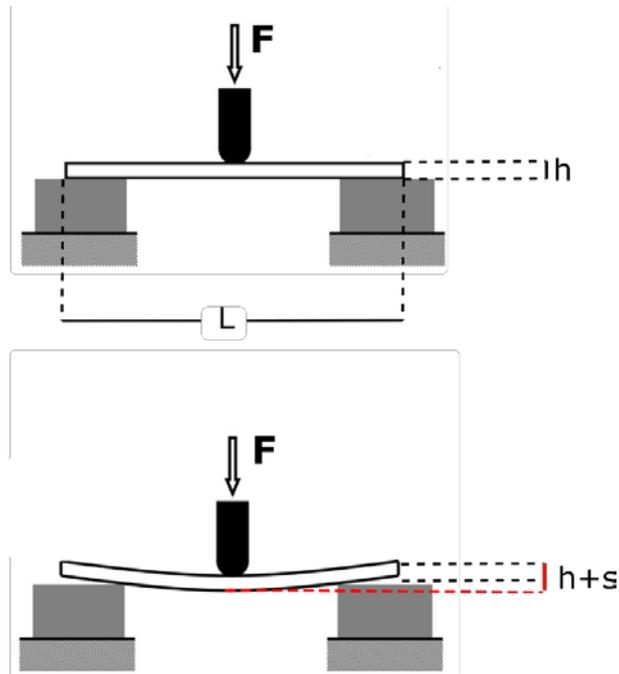


Figura III.5. Esquema del ensayo de flexión a tres puntos
Adaptado de: [164].

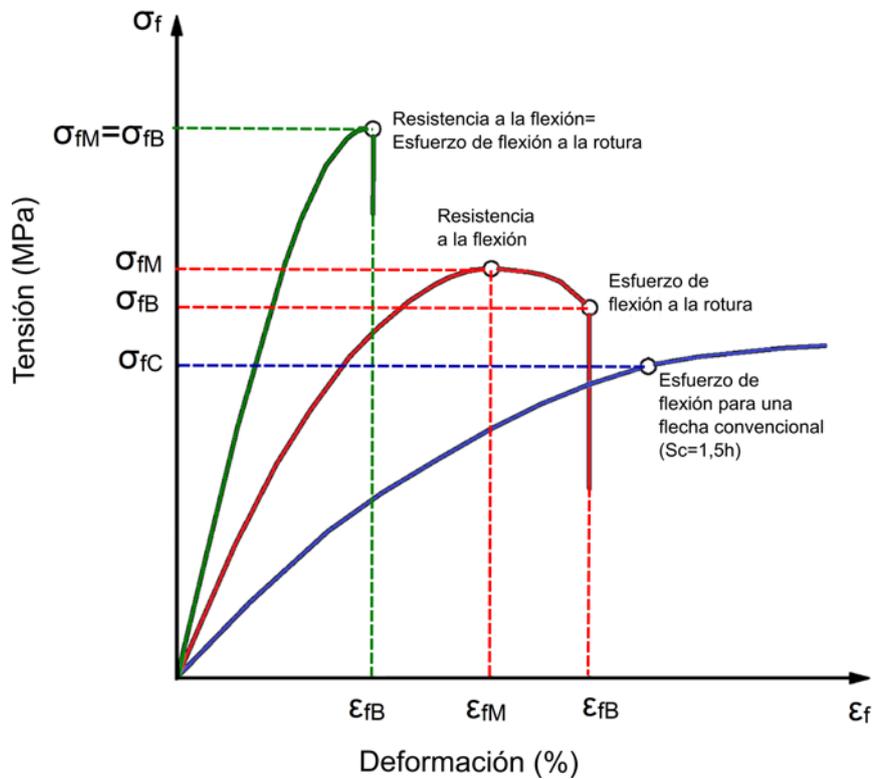


Figura III.6. Curvas típicas obtenidas del ensayo de flexión a tres puntos
Adaptado de: [169].

Durante el ensayo se registra la fuerza aplicada y la flecha obtenida en el punto medio de la probeta [169]. En la Figura III.6 se observan las curvas típicas de esfuerzo-deformación en flexión, en las que se puede notar su similitud a las curvas tensión-deformación del ensayo de tracción. Los comportamientos típicos de flexión son:

- Curva a: La probeta rompe antes de la fluencia
- Curva b: La probeta tiene un máximo y rompe antes de la flecha convencional (S_c).
- Curva c: La probeta no presenta un máximo y tampoco rompe antes de la flecha convencional (S_c) [169].

Para este ensayo se emplea una máquina universal de ensayos [164], donde la carga se aplica en la probeta a velocidad constante hasta que se rompe o hasta que la deformación de flexión alcanza máximo el 5 % [169].

La resistencia a la flexión de un material se conoce como máxima tensión y se puede calcular con la siguiente ecuación [168]:

$$\sigma = \frac{3FL}{2bh^2} \quad \text{(III-1)}$$

Donde:

σ es el esfuerzo de flexión

F es la carga aplicada

L es la distancia entre los apoyos

b es el ancho de la probeta en mm

h es el espesor de la probeta en mm [168], [169]

Por su parte, la deformación en flexión se calcula con la ecuación:

$$\varepsilon(\%) = \frac{600 sh}{L^2} \quad \text{(III-2)}$$

Donde:

ε es el porcentaje de deformación en flexión

s es la flecha en mm

L es la distancia entre los apoyos

h es el espesor de la probeta en mm [169]

Para los cálculos se debe tener en cuenta que las ecuaciones solo son válidas para la porción de la curva que presenta comportamiento lineal entre el esfuerzo y la deformación.

En esta tesis doctoral se realizó el ensayo de flexión siguiendo los parámetros de la norma internacional ISO 178 [169] y la norma española UNE-EN ISO 178 [170]. Para cada material se han ensayado al menos cinco probetas, cuyas dimensiones están especificadas por la norma (longitud: 80 ± 2 anchura: 10.0 ± 0.2 y espesor: 4.0 ± 0.2). Los ensayos de flexión se realizaron en una máquina universal de ensayos Ibertest Elib 30 de SAE Ibertest (Madrid, España), a temperatura ambiente, con una celda de carga de 5 kN. La velocidad de ensayo fue de 10 mm/min. Además, todas las probetas fueron condicionadas a 25 ± 1 °C y 50 ± 5 % de HR., durante las 24 horas previas al ensayo.

2.1.3. Ensayo de dureza (Shore)

La dureza es un parámetro de los materiales que se ha relacionada con la capacidad de un material de contrarrestar la deformación por el rayado o la penetración de otro material generalmente duro y afilado, de esta forma mientras mayor sea la resistencia a la penetración mayor dureza tendrá el material [171].

La dureza sirve para caracterizar mecánicamente un material, y a diferencia de otros parámetros resulta fácil de medir, debido a que generalmente se puede realizar en cualquier material con tamaño adecuado [172]. El ensayo se realiza con un indentador en el que se aplica fuerza o un peso estándar, dependiendo de la resistencia de los materiales. El indentador produce una marca en el material con medidas simétricas, en la que el área y la profundidad alcanzada en la muestra varían con respecto a la resistencia a la penetración del material, y por lo tanto determinan la dureza de la muestra analizada [168]. Los factores que influirán sobre el valor de dureza obtenido son la fuerza aplicada y la duración de la aplicación, por lo que para poder comparar un material con otro es necesario caracterizarlos bajo las mismas condiciones y con el mismo durómetro [173].

En muchos materiales, sobre todo en aquellos con estructura cristalina, la dureza puede ser dada por la estructura y propiedades de un cristal ideal [174], por lo que se relaciona con las propiedades elásticas de los materiales [172], [174] como la tensión de rotura, el punto de fluencia [172], o el módulo de cortadura [174]. Sin embargo, dado que la dureza es una propiedad compleja, que tiene que ver tanto con la deformación plástica como con el fallo frágil, la dureza en los polímeros es diferente y hasta el momento no se ha determinado una relación entre la dureza y las propiedades elásticas de estos materiales [172], [174]. De forma que, en cualquier investigación con materiales

poliméricos es importante establecer la relación entre la dureza y las otras propiedades mecánicas que posee [172].

Generalmente en polímeros, la dureza de penetración es inversamente proporcional a la penetración y es función del módulo de elasticidad y de las propiedades viscoelásticas del polímero. Para determinar la dureza por penetración relativa en plásticos según la norma internacional ISO 868 se utilizan durómetros Shore tipo A o D [168], [173].

El durómetro Shore tiene una barra de acero endurecido de $1.25 \text{ mm} \pm 0.15 \text{ mm}$ para el tipo A y de $3 \text{ mm} \pm 0.5 \text{ mm}$ de diámetro para el tipo D [173]. La barra del indentador está conectada a un indicador graduado de 0 a 100 unidades, siendo 0 el valor en caso de que no se produzca penetración y 100 el valor correspondiente a una penetración completa en la muestra [168].

En el presente estudio, la caracterización por dureza se realizó siguiendo los parámetros de la norma internacional ISO 868 [173]. Se tomaron al menos entre 20 medidas en diferentes posiciones de las probetas de los materiales estudiados, con una separación de al menos 6 mm entre medidas. Las medidas se realizaron utilizando un durómetro modelo 673-D, de Instruments J Bot, S.A., (Barcelona, España),

2.1.4. Ensayo de impacto

El ensayo de impacto de un material se realiza para conocer la capacidad que este tiene para absorber energía cuando es sometido a la aplicación violenta de una carga, lo que produce un fallo o fractura en su estructura [175], [176]. Cuando se genera impacto sobre un material los enlaces químicos de las estructuras se rompen y forman micro grietas que se unen y forman una grieta más grande, que dan inicio a un fallo [177]. El impacto suministrado a una muestra de material puede ser impacto de alta energía si la energía aplicada sobre el material es suficiente para romperlo, o impacto de baja energía, cuando el material sufre daños, pero no se rompe. Independientemente del tipo de impacto aplicado, es necesario realizar un análisis del fallo con otras técnicas, por ejemplo microscopía electrónica de barrido [175].

El tipo de fractura producida por impacto en materiales poliméricos puede variar dependiendo de la naturaleza del polímero, las cargas añadidas, la temperatura, la carga aplicada y la velocidad de aplicación de la carga [176]. Las fracturas se clasifican de acuerdo a la deformación plástica en la grieta y en la estabilidad que presenta a ser propagada [178], de esta forma se tiene dos tipos principales de fractura que son: fractura frágil y fractura dúctil. La fractura frágil tiene una relación lineal entre la carga de impacto y la deflexión de la muestra, el material no soporta la deformación plástica por lo que se rompen con poca deformación y poca absorción de energía, generalmente este tipo de fallo es resultado de una grieta localizada que ocupa un volumen pequeño

de material, mientras que la fractura dúctil es una continuación de la deformación plástica del material, es decir, se genera luego de una deformación u absorción de energía por parte del material y se produce un cuello o estrangulamiento en la zona fracturada, esta fractura se ocasiona por múltiples grietas que se ubican en volúmenes relativamente grandes del material [177], [179]. Figura III.7 se presentan ejemplos de los tipos de fractura.

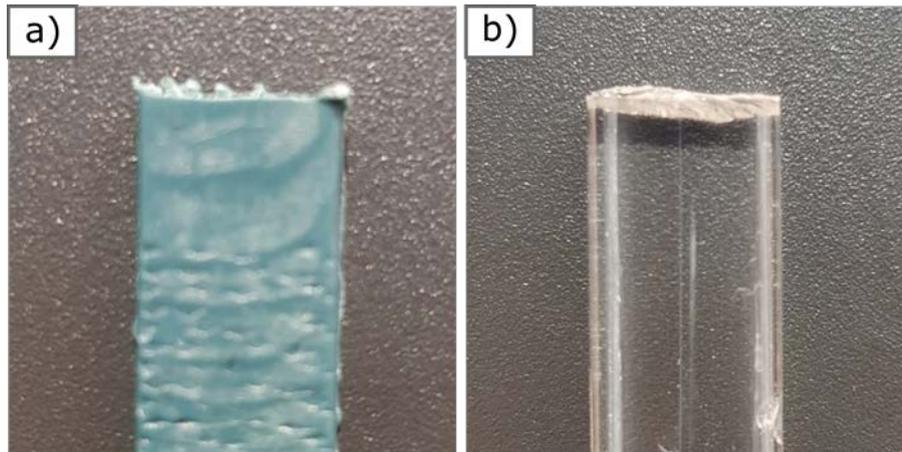


Figura III.7. Tipos de fractura en un ensayo de impacto Charpy en materiales poliméricos a) rotula dúctil de un PE reciclado y b) rotura frágil del PLA
Autoría propia

Generalmente los polímeros que son fáciles de deformar tienen fractura dúctil, es decir sus grietas son alargadas y no tienen bordes afilados. Mientras que los polímeros difíciles de deformar presentan fractura frágil, con grietas de bordes afilados [176].

Los ensayos más comunes para estudiar el comportamiento de impacto de un material, de forma cuantitativa, son el impacto Charpy y el impacto Izod [178]. El principio de funcionamiento de estos ensayos es el principio de conservación de energía, para lo que se usa un péndulo oscilante que se deja caer desde una altura determinada, a medida que este cae la energía potencial se convierte en energía cinética, para finalmente entregar la energía a una probeta rectangular mediante un choque, por lo que la probeta se rompe. De esta forma, la energía que absorbe la probeta para romperse por impacto es igual a la energía que pierde el péndulo por el choque y se calcula con la energía potencial final del péndulo. Generalmente, el resultado del análisis de impacto se reporta como energía por unidad de longitud o de área [164].

En el ensayo Charpy se usa una probeta soportada de forma horizontal en dos apoyos y se golpea con una sola oscilación de un péndulo en un punto equidistante de los apoyos [180]. Mientras que en el ensayo Izod la probeta se coloca como una viga en voladizo vertical. Debido a la diferencia en la configuración generalmente los resultados

de impacto Izod son menores que los obtenidos por Charpy [175]. En la Figura III.8 se puede ver el esquema de un equipo de impacto empujado para realizar los análisis de impacto Charpy o Izod. En la Figura III.9 se muestran las configuraciones de los ensayos Charpy e Izod para probetas con entalla y sin entalla.

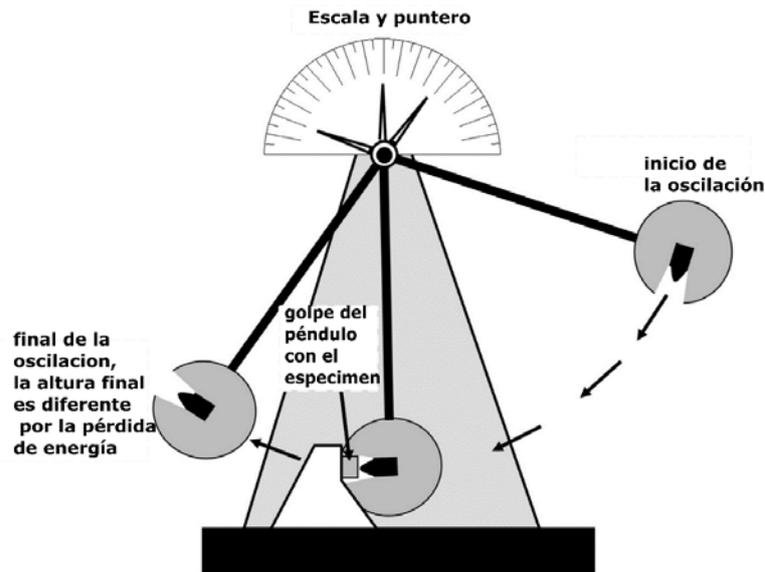


Figura III.8. Analizador de impacto tipo péndulo
Fuente: [164].

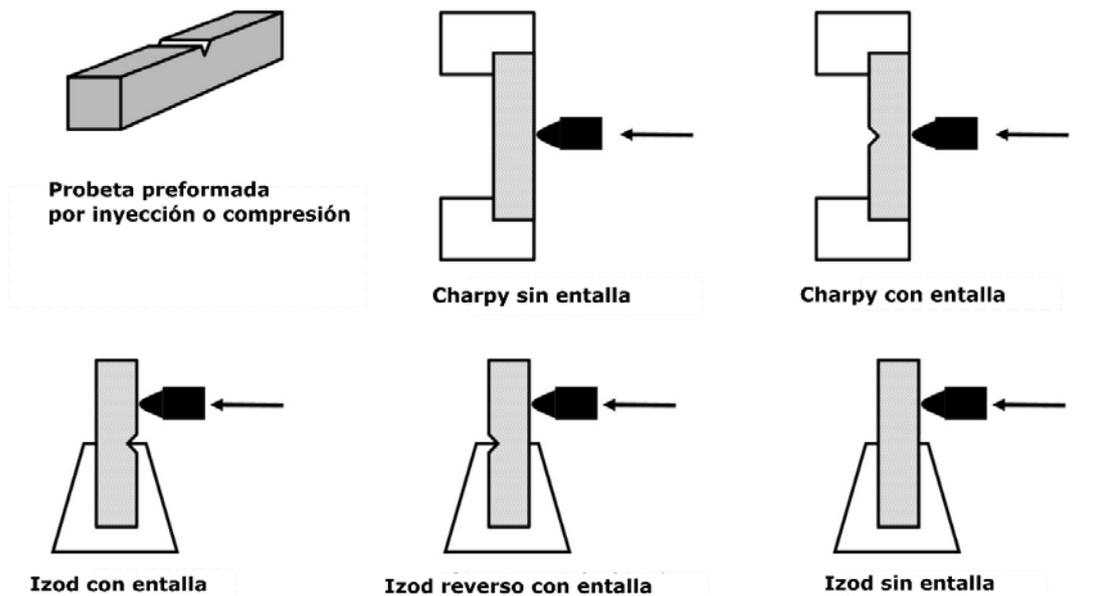


Figura III.9. Configuración de los ensayos Charpy e Izod con probetas sin entalla y con entalla

Fuente: [164].

En esta tesis doctoral, el análisis de la resistencia a impacto de los materiales obtenidos se centró en los valores del ensayo de impacto Charpy, para lo cual se utilizó un equipo de impacto Charpy (Metrotec, S. A, San Sebastián, España) de acuerdo a los parámetros de la internacional ISO 179 [180]. Para el ensayo se emplearon probetas con y sin entalla, dependiendo los materiales de estudio, con las siguientes dimensiones: longitud: 80 ± 2 mm anchura: 10.0 ± 0.2 mm y espesor: 4.0 ± 0.2 mm. En su caso, la geometría de la entalla fue tipo A con un radio de 0.25 ± 0.05 mm, el ancho restante de 8.0 ± 0.2 mm y un ángulo de entalla de $45^\circ \pm 1^\circ$. Se utilizaron péndulos de masa regulada con rango de energías de 1 y 6 julios. Para cada mezcla de material se ensayaron cinco probetas. En el subcapítulo 3 del presente capítulo III. Experimental, se detallan condiciones específicas de ensayo en función de cada material estudiado.

2.2. Técnicas de análisis térmico

Los análisis térmicos permiten estudiar la variación de ciertos parámetros físicos de los materiales como función de la temperatura, dado a que durante los procesos de calentamiento o enfriamiento ocurren transiciones en la estructura del material, como fusión, cristalización o degradación, que son representativas de cada polímero y permiten su caracterización y sus respectivas mezclas [181], [182].

Entre los principales análisis térmicos podemos encontrar a los siguientes:

- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)
- Análisis termogravimétrico (TGA)
- Análisis mecánico dinámico (DMA)

2.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica de análisis térmico que se ha empleado en el estudio del comportamiento de macromoléculas desde 1960 [181], [183]. Esta técnica permite determinar las transiciones térmicas que puede experimentar un material, y a partir de estas establecer una relación con sus propiedades físicas [183], [184].

El DSC es la técnica de análisis térmico cuantitativo más utilizada para el estudio de las propiedades termodinámicas de un material debido a su simplicidad, a la alta sensibilidad del equipo, a la confiabilidad de los resultados, a su rapidez y a la disponibilidad del análisis [181]. Además, debido a que para el análisis se requieren

apenas de unos pocos miligramos, lo convierten en una técnica no intrusiva, lo que la hace aún más atractiva [183].

Esta técnica se basa en el monitoreo de los cambios en el flujo de energía térmica que experimenta un material, cuando en este se producen cambios físicos, al variar la temperatura en función del tiempo de forma controlada [184], [185]. Dependiendo del mecanismo de operación del equipo, se puede tener calorímetros de flujo de calor o calorímetros de compensación de potencia [184].

En el calorímetro de flujo de calor se colocan los crisoles con la muestra y una referencia, generalmente aire (crisol vacío), en discos termoeléctricos rodeados por un horno, cuya temperatura es controlada con termopares. Se calienta el horno con un flujo de energía lineal y a través de los discos termoeléctricos se calientan ambos crisoles de forma simultánea. Debido a la capacidad calorífica (C_p) de la muestra, existirá una diferencia de temperaturas (ΔT) entre la muestra y la referencia [184]. Esta diferencia será proporcional a la energía absorbida o liberada por la muestra cuando ocurra una transición térmica [181]. Mientras que, en un calorímetro de compensación de potencia, los crisoles de la muestra y la referencia se calientan con diferentes hornos, y se mide la variación del flujo de energía entre los crisoles, manteniendo sus temperaturas aproximadamente iguales. Esto se consigue regulando el suministro de potencia de la muestra cuando en esta ocurren transiciones térmicas. La variación de energía entre la muestra y la referencia será proporcional a la energía absorbida o liberada por la muestra. [181], [184]. El resultado de la variación del flujo de calor se presenta como una gráfica en función de la temperatura o el tiempo. En la Figura III.10 se presenta una representación esquemática de los dos tipos de DSC mencionados.

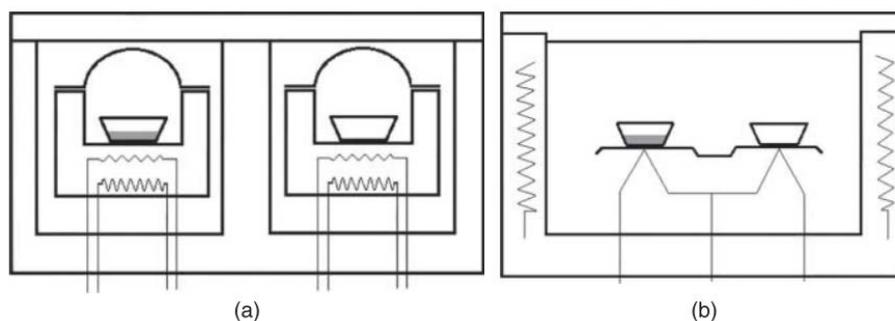


Figura III.10 Esquemas de los tipos de calorímetros: (a) DSC de compensación de potencia, (b) DSC de flujo de calor

Fuente: [186].

Dependiendo del objetivo de estudio se pueden realizar mediciones en barridos dinámicos de temperatura o en barridos isotérmicos, con velocidades constantes o variables [168]. A continuación, se listan diferentes aplicaciones de la técnica de DSC

dentro del campo de estudio de materiales poliméricos, cuyo uso puede servir para determinación de [186]:

- Rangos de fusión;
- Velocidad de cristalización y reacción;
- Determinación de pureza;
- Grado de cristalinidad;
- Control de calidad;
- Temperaturas de transición vítrea;
- Diagramas de fase;
- Capacidad calorífica;
- Estabilidad térmica y oxidativa;
- Entalpías;
- Transiciones de mesofase;
- Identificación de polímeros;
- Fenómenos de nucleación;
- Conductividad térmica;
- Catálisis;
- Análisis de copolímeros y mezclas.

Los cambios en la gráfica flujo de calor vs. tiempo del DSC permiten determinar las transiciones térmicas de primer y segundo orden que presenta un material a partir del seguimiento de la Capacidad calorífica (C_p) en función del tiempo. Cuando se origina una transición de primer orden, como la fusión o la cristalización, la C_p presentara un salto (pico) y el área bajo la curva endotérmica o exotérmica se pueden asociar con cambios de entalpia durante la transición térmica. Por otro lado, si se produce una transición térmica de segundo orden se observara una discontinuidad o inflexión, como en la transición vítrea o T_g (aunque la T_g es considerada una pseudo variable termodinámica) [186]. De esta forma, se pueden observar picos endotérmicos, debidos al aumento en los grados de libertad de las moléculas durante la transición vítrea o la fusión, por lo que requieren energía del medio en el que se encuentran. También se pueden observar picos exotérmicos, debidos a un ordenamiento molecular y reducción de grados de libertad, como en la cristalización o en reacciones químicas exotérmicas, como el curado de un material [168].

Los análisis DSC estándar se llevan a cabo con velocidades de barrido constante, y sirven para tener una idea básica de las transiciones que experimenta el material. En los polímeros semicristalinos, la información que se puede obtener es [186]:

- Temperatura de transición vítrea (T_g)
- Temperatura de cristalización en frío (T_{cc})
- Temperatura de fusión (T_m)

- Temperatura de cristalización (T_c)
- Entalpía de cristalización en frío (ΔH_{cc})
- Entalpía de fusión (ΔH_m)
- Entalpía de cristalización (ΔH_c)
- Porcentaje de cristalinidad (X_c)

En la Figura III.11 se pueden observar una curva típica calorimétrica de flujo de calor vs. temperatura, donde se encuentran las transiciones térmicas más comunes que se pueden obtener directamente de la gráfica resultante del ensayo de DSC.

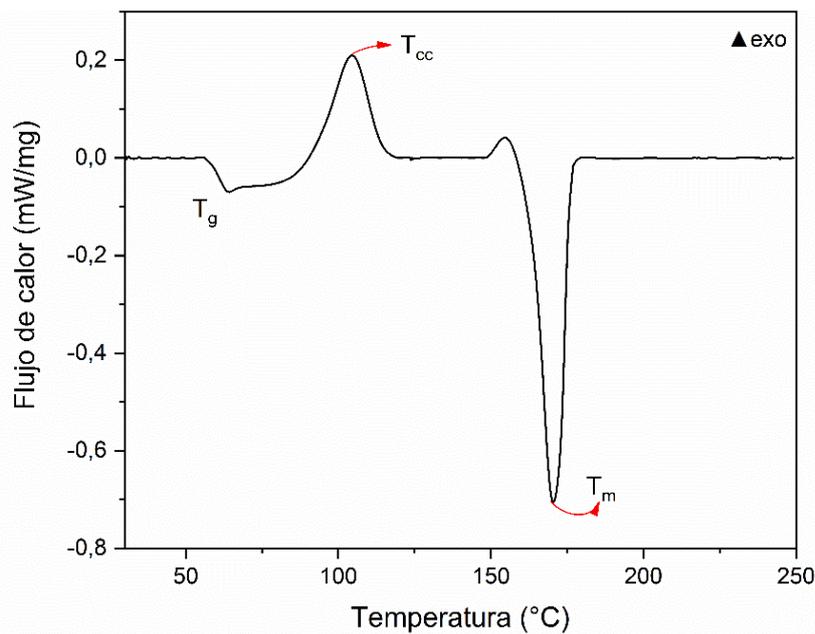


Figura III.11. Ejemplo de una curva típica de DSC del poliláctico (PLA), donde se indican las transiciones térmicas de T_g , T_m , T_{cc}
Autoría propia

De las transiciones indicadas antes, solamente el porcentaje de cristalinidad (X_c) no se obtiene directamente de la curva térmica del DSC, sino que es necesario hacer un cálculo extra a partir de la siguiente ecuación:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{f \times \Delta H_m^0} \times 100 \quad \text{(III-3)}$$

Donde:

ΔH_m es la entalpía experimental de fusión

ΔH_{cc} es la entalpía experimental de cristalización en frío

f es la fracción en peso del polímero

ΔH_m^0 es la entalpía de fusión teórica para una estructura de polímero 100 % cristalina [187].

Para los ensayos de la presente tesis doctoral, se empleó un calorímetro diferencial de barrido DSC 821 de Mettler-Toledo Inc. (Schwerzenbach, Suiza), cuyas especificaciones se presentan en la Tabla III.3.

Tabla III.3. Especificaciones del DSC Mettler Toledo-821

Parámetro	Especificación
Rango de temperatura	Desde -50 hasta 700 °C
Precisión en temperatura	± 0.2 °C
Rango de medida de entalpía	Desde -350 mW hasta 350 mW
Precisión en la entalpía	0.04 μW
Gases de purga	Nitrógeno. oxígeno. aire
Software	STARe
Velocidad de enfriamiento	Desde 0.02 °C/min hasta 50 °C/min
Velocidad de calentamiento	Desde 0.02 °C/min hasta 300 °C/min
Equipamiento	Sensor SDTA. Sensor cerámico FRS5
Constante de tiempo de señal	<1.7 s

El flujo de nitrógeno en todos los ensayos se mantuvo en 30 mL/min. Los análisis se realizaron en crisoles estándar de aluminio, con un volumen neto de 40 μL. Se trabajó con muestras poliméricas de un solo cuerpo cuyo peso estuvo entre 5 y 6 mg. Antes de realizar los análisis se eliminó la historia térmica de las muestras con un proceso de calentamiento controlado, en un rango de temperaturas que permitiera superar las condiciones de transición vítrea y fusión, pero sin llegar a la degradación, y después un enfriamiento lento que permita el ordenamiento de la estructura y la relajación de las cadenas poliméricas. De esta forma, todas las muestras se encontraron en iguales condiciones iniciales para el análisis.

En esta tesis doctoral se trabajó con diferentes materiales como materiales sintéticos (PVC), materiales biodegradables comerciales (PLA, PBAT y TPS comercial del tipo Mater-Bi) y materiales naturales (TPS nativo), por lo que para su análisis se ha usado diferentes programas térmicos, dependiendo de las condiciones de la muestra y de los parámetros de interés para su estudio. En todos los casos se utilizó aire (crisol vacío) como referencia en el ensayo de DSC. Cada uno de estos parámetros de ensayo y ciclos de calentamiento se especifica en el numeral 3 del presente capítulo III. Experimental, correspondientes a cada capítulo de estudio que componen la tesis doctoral

2.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es un método de análisis cuantitativo que se basa en el seguimiento de los cambios de masa de una muestra mientras esta es calentada. Este método se empezó a utilizar en 1915 por Honda con diversos materiales, sin embargo, su uso en el campo polímeros (con el poliestireno y polipropileno) se inició en 1949 [188]. No obstante, a pesar de la precisión de los resultados obtenidos con este método, la información cuantitativa que se puede obtener es limitada y generalmente es necesario combinarla con otras técnicas de análisis como espectrometría infrarroja o espectrometría de masas [189].

El análisis termogravimétrico permite medir los cambios que se producen en la masa de un material cuando este es sometido a una variación controlada de temperatura en una atmósfera determinada en función del objetivo del análisis, utilizando tan solo unos pocos miligramos de muestra [188]–[190]. La atmósfera en la que se lleva a cabo el análisis se genera con un flujo de gas de purga, que puede ser Nitrógeno (N_2), Argón (Ar) o Helio (He), si se busca un entorno inerte; aire u oxígeno (O_2) en caso de que se requiera un ambiente oxidante, o gas formador (8-10 % de H_2 en N_2), si se necesita un entorno reductor. Además, dependiendo del objetivo del estudio el gas empleado puede variar su humedad desde seco a saturado [189], [190].

Los fenómenos que pueden ser detectados por el análisis de TGA pueden ser físicos como la evaporación, absorción, adsorción y desorción, o químicos como la descomposición y degradación oxidativa [191]. En los polímeros, este análisis permite determinar la estabilidad térmica y estudiar los diferentes mecanismos de descomposición que pueden darse en estas estructuras y que conllevan cambios en la masa del material y la formación de volátiles debido a procesos como: rotura de la cadena principal, rotura de grupos laterales, eliminación y despolimerización [188].

El análisis se lleva a cabo en una termobalanza, que consta de tres componentes importantes: una balanza analítica altamente sensible, un horno controlado electrónicamente y un registrador de datos [188], [189]. La configuración de los componentes de la termobalanza cambia de equipo a equipo, por lo que se pueden encontrar termobalanzas horizontales para carga lateral o verticales para carga superior o carga inferior. En la Figura III.12 se indica un esquema de las posibles configuraciones de la termobalanza. Además, pueden tener sistemas de calentamiento con elementos resistivos o con elementos de transmisión de calor por radiación [188].

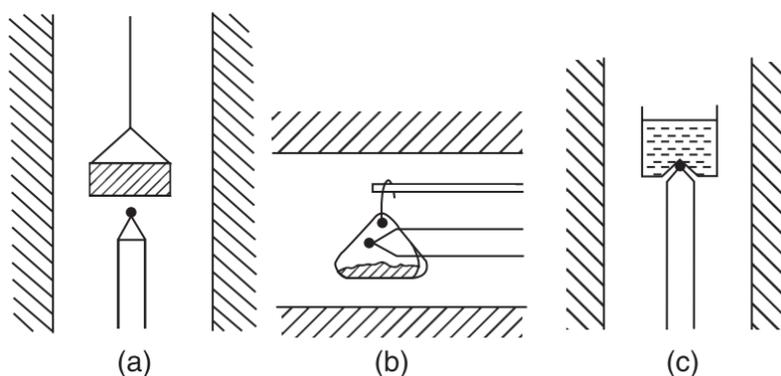


Figura III.12. Esquema de la configuración de carga de una termobalanza a) carga superior, b) carga horizontal y c) carga inferior

Fuente: [190].

En cuanto al programa de calentamiento de la termobalanza, este se fija en función de la información que requiera obtener del material. Los programas que se pueden emplear en un TGA son [188], [189]:

- Programas de calentamiento dinámico: la temperatura se aumenta de forma lineal con el tiempo.
- Programas isotérmicos: la muestra se mantiene a una temperatura fija durante un periodo determinado de tiempo.
- Programas combinados: se usan rangos de calentamiento dinámico e isotérmico en un mismo barrido.

La mayoría de termobalanzas permiten calentar en rangos de temperatura desde la temperatura ambiente hasta 1000 °C [189], [190]. En estos rangos, la temperatura final se establece de acuerdo al objetivo del análisis: entre 100 y 300 °C para estudiar la humedad, evaporación de un solvente, o curado fenólico, entre 500 y 600 °C para estudiar la descomposición térmica de un polímero, y, entre 650 y 1000 °C, para polímeros térmicamente estables y contenido de fillers o elementos de relleno [190]. Las velocidades de calentamiento más comunes varían desde 5 °C/min hasta 20 °C/min [190]. Valores altos de velocidad de calentamiento dan lugar a análisis más rápidos y se prefieren para barridos de estudio, mientras que los valores bajos, permiten una separación adecuada de los fenómenos térmicos [188].

Los resultados del análisis TGA se presentan tanto en una curva TG (masa o pérdida de masa vs tiempo o temperatura), o en su forma diferencial, en una curva DTG (velocidad de pérdida de peso vs tiempo o temperatura) [189], [191]. En la curva TG se pueden identificar cambios en la masa de la muestra, como se indica a continuación:

- Curva horizontal: peso constante de la muestra.
- Curva con un cambio abrupto de pendiente: indica una pérdida de masa. Mientras el cambio de pendiente sea más radical, mayor será la velocidad de descomposición.
- Inflexión: formación de compuestos intermedios, o ruido de fondo [191]

Sin embargo, se debe tener en cuenta que estos cambios no siempre se perciben adecuadamente en la curva TG, por lo que se prefiere el estudio de la curva DTG, que muestra estas variaciones de forma más clara. Los cambios que se presentan en la curva DTG son los que se detallan a continuación [189]:

- Curva horizontal: peso constante de la muestra
- Picos hacia abajo: pérdida de masa.
- Picos hacia arriba: ganancia en masa, formación de compuestos intermedios

En el Figura III.13 se presenta una curva termogravimétrica típica de la degradación térmica de un polímero amorfo lineal, y su respectiva derivada.

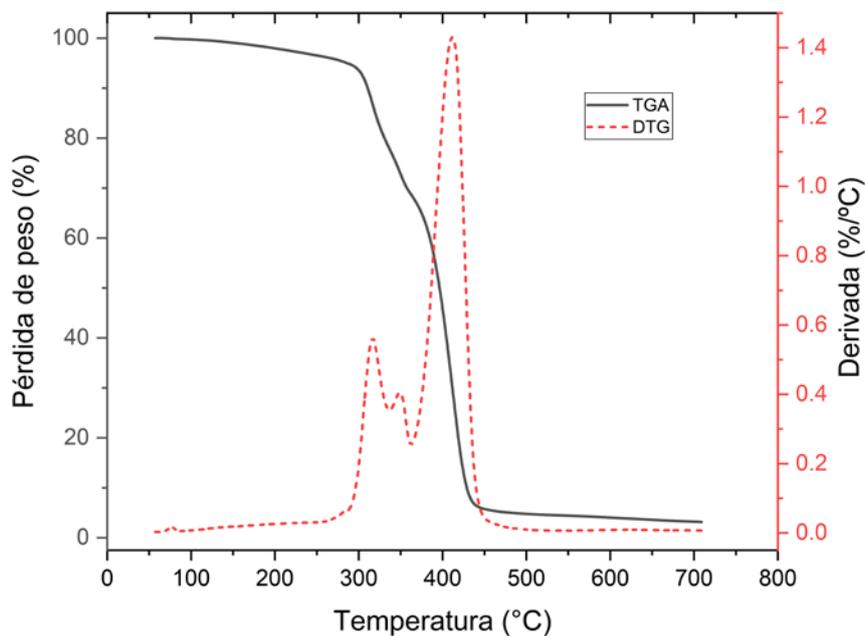


Figura III.13. Curvas típicas de un ensayo de TGA que muestra la degradación de un polímero amorfo lineal. En la DTG se observan tres etapas de pérdida de masa
Autoría propia

En la presente tesis doctoral, se utilizó una balanza termogravimétrica Linseis TGA PT1000 (Selb, Alemania). En la Tabla III.4 se presentan las especificaciones de la balanza termogravimétrica.

Tabla III.4. Especificaciones del equipo de Linseis TGA PT1000

Parámetro	Especificación
Rango de temperaturas	T.amb hasta 1100 °C
Precisión de temperatura	± 0.25 °C
Reproducibilidad de temperatura	± 0.15 °C
Velocidad de calentamiento	Desde 0.01 hasta 150 °C/min
Peso máximo de muestra	5 g
Resolución de la balanza	0.5 µg
Tiempo de enfriamiento	de 1100 °C a 100 °C en 15 min

Para los análisis realizados en los diferentes capítulos de este trabajo, las muestras poliméricas fueron de una sola pieza, y se colocaron en celdas de alúmina, de 90 µL, con un peso que varió entre 10 y 15 mg de muestra. Todas las muestras se calentaron con una velocidad de 10 °C/min en una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 30 mL/min. El rango de temperatura utilizado fue de 30 °C hasta 700 °C. Cada uno de estos parámetros de ensayo del TGA y especificaciones de calentamiento se detallan en el numeral 3 del presente capítulo III. Experimental, correspondientes a cada capítulo de estudio que componen la tesis doctoral

2.2.3. Análisis mecánico dinámico (DMA)

El análisis mecánico dinámico es una técnica de análisis térmico que permite obtener las propiedades viscoelásticas de los materiales poliméricos mediante el estudio de su comportamiento mecánico en función del tiempo y la temperatura [192] y el análisis de los procesos de relajación que se producen en los polímeros debidos a la movilidad molecular de sus cadenas [192], [193]. Es una técnica muy útil para el estudio de materiales poliméricos, que se ha empleado a nivel de laboratorio desde 1909 en la empresa Poynting, en donde se realizaron los primeros estudios para determinar la elasticidad de un material a partir de experimentos de oscilación [194].

El DMA se basa en la variación de los estados físicos que presentan los polímeros al variar los estados tensionales a los que son sometidos con el tiempo o la temperatura. Al ser materiales viscoelásticos, los polímeros amorfos lineales, como el poliestireno (PS), polimetil-metacrilato (PMMA) o policarbonato (PC), presentan cinco estados físicos, en diferentes rangos de tiempo y temperatura, que son: vítreo, transición vítrea,

gomoso, gomoelástico, y viscoso; mientras que los polímeros entrecruzados y semicristalinos presentan solo los tres primeros estados. Además, los polímeros semicristalinos presentaran un estado viscoso a temperaturas superiores a la temperatura de fusión [193], [195].

En la región vítrea, cuando el polímero se encuentra como un sólido rígido, el módulo de pérdidas tiene un valor constante del orden de 10^9 Pa. Al someter al material a un calentamiento, este alcanza la transición vítrea, que es una región característica de los materiales viscoelásticos, y pasa de una consistencia rígida a un estado suave y flexible. En esta zona el módulo de pérdidas disminuye alrededor de tres órdenes de magnitud y alcanza valores del orden de 10^6 Pa. Al finalizar la fase de transición, el polímero llega a la región gomosa y si se aumenta la temperatura el material alcanzará la zona gomoelástico en la que presentará un comportamiento elástico y tendrá un módulo de pérdidas del orden de 10^5 Pa, a partir de este punto si se continua con el aumento de la temperatura el material puede alcanzar la características de un líquido viscoso y fluir como tal [195].

El análisis DMA consiste en aplicar una tensión sinusoidal, con una frecuencia de oscilación ω , sobre una muestra de material. Así la carga aplicada (σ) en un tiempo (t) al material se representa por [193], [196]:

$$\sigma_{(t)} = \sigma_0 \sin(\omega t) \quad \text{(III-4)}$$

Donde σ_0 es la máxima carga aplicada.

De esta manera el resultado será una deformación también sinusoidal. La diferencia entre las ondas sinusoidales de la tensión y la deformación dependerá del estado físico del material analizado. Así, si se estudia un sólido elástico puro, la deformación se presentará en fase con la tensión aplicada, es decir la diferencia entre las ondas sinusoidales será de 0° , mientras que, si se analiza un material viscoso puro, las ondas sinusoidales de la deformación presentarán un desfase de 90° con respecto a las de la tensión [196], [197]. Cuando un material presenta un comportamiento viscoelástico, como los polímeros, la diferencia de fase se encuentra entre los dos extremos mencionados y la deformación se representa con un desfase (δ) como se indica a continuación:[196]

$$\varepsilon_{(t)} = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta) \quad \text{(III-5)}$$

Al ser sometidos a tensión, dependiendo del estado físico en el que se encuentre un material, la respuesta que presente puede ser: elástica, para absorber energía mecánica, lo que le permite recuperar su forma; o viscosa, que le permite convertir la energía en calor y disiparla al ambiente [198]. De esta forma, el módulo mecánico dinámico de un material viscoelástico se representa como un número complejo de acuerdo con la ecuación:

$$G^* = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)} = G' + G'' \quad \text{(III-6)}$$

Donde G' representa al componente en fase, llamado módulo de almacenamiento, y está relacionado con la parte elástica del material, mientras que G'' es el componente desfasado, conocido como módulo de pérdidas, y se relaciona con el componente viscoso [192], [193].

La relación entre los módulos de pérdidas y de almacenamiento se conoce como el factor de amortiguación mecánica o $\tan(\delta)$:

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad \text{(III-7)}$$

Este factor es otra forma de indicar el desfase entre las ondas sinusoidales de la tensión y la deformación, y es una medida de la cantidad de energía de deformación que se disipa en forma de calor [192], [197].

Por otro lado, el análisis de DMA se realiza en un analizador térmico mecánico dinámico, cuyos componentes esenciales son [196]:

- Motor de accionamiento, que proporciona la tensión o la deformación sinusoidal al material
- Pinzas, para sostener una muestra de material
- Soporte del eje impulsor
- Sistema de guía, que transfiere la fuerza del motor a las pinzas que sujetan la pieza
- Sensor de desplazamiento, para medir la deformación de la pieza bajo una carga determinada
- Horno, con un sistema de control de temperatura

Generalmente se tiene dos tipos de equipos dependiendo de la forma de aplicar la tensión o la deformación, estos son: analizadores de torsión y analizadores axiales. Los analizadores de torsión se usan en mayor medida para muestras de material fundido o para líquidos, pero también se pueden realizar sobre probetas del material sólido. Por

su parte, los analizadores axiales, que aplican una fuerza lineal a la muestra, se emplean para realizar pruebas de flexión, tracción y compresión en materiales sólidos y semisólidos. Además, en los dos tipos analizadores se pueden llevar a cabo estudios de recuperación de fluencia, el estrés-relajación y los experimentos de estrés-tensión. Los dos tipos de analizadores térmico mecánico dinámico son equipos altamente sensibles a los movimientos de las cadenas poliméricas lo que permite determinar transiciones térmicas a partir de los tiempos de relajación [194].

Entre las principales aplicaciones de esta técnica se pueden mencionar:

- Determinación de transiciones térmicas para diferentes aplicaciones y procesos. Se considera que el DMA es 100 veces más sensible para determinar la temperatura de transición vítrea que el DSC. Además, permite obtener información de otras transiciones que no se observan en el DSC como movimientos en las cadenas laterales [194].
- Determinación de valores para cálculos en diseño. El DMA permite determinar el módulo elástico, el módulo de pérdidas y su viscosidad como función del tiempo, lo que es útil para conocer las condiciones en las cuales se puede emplear un material sin que varíe su comportamiento, elástico o viscoso [194], [197].
- Estudio de reacciones de curado. Se puede determinar el comportamiento cinético en función de la viscosidad de un material, ya que el análisis permite conocer la viscosidad en cualquier tiempo. A medida que el material se torna menos fluido, el módulo elástico aumenta, indicando el avance de la reacción de curado, de manera que se pueden diseñar herramientas para favorecer o retardar la reacción. Además, ayuda a conocer el tiempo de desmolde [194], [197].
- Estudio de procesos de envejecimiento. Estos procesos están asociados a un incremento en la fragilización del material y un desplazamiento de la temperatura de transición vítrea. Estos fenómenos pueden ser detectados fácilmente con un analizador térmico mecánico dinámico [197].

Generalmente en un ensayo DMA se mide el módulo de almacenamiento (G') y el factor de amortiguación mecánica ($\tan(\delta)$) en función de la temperatura con una frecuencia de oscilación [192]. En la Figura III.14 se presenta como ejemplo la curva DMA del poliácido láctico (PLA) con aceite de linaza maleinizado (MLO).

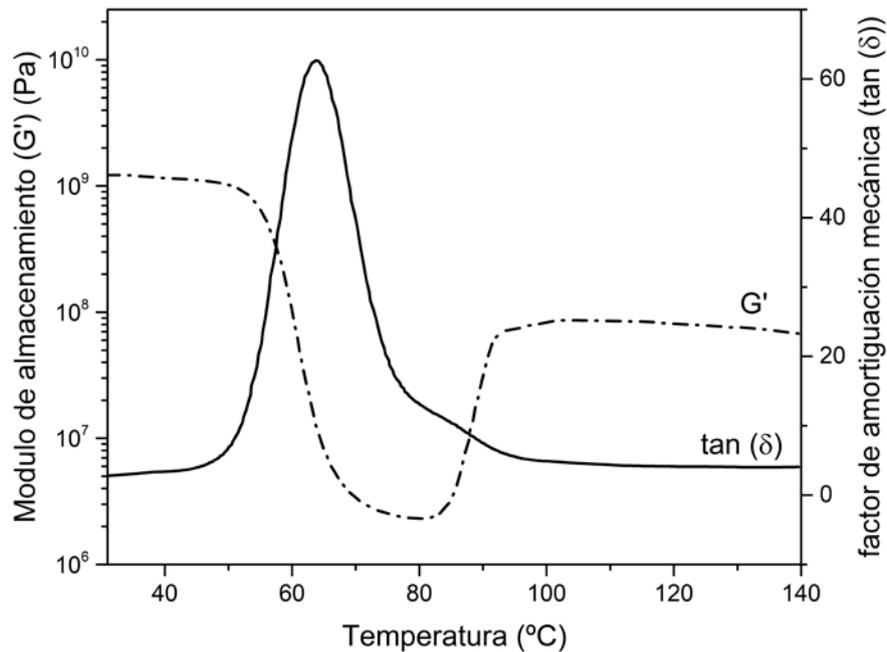


Figura III.14. Curva DMA típica de un polímero termoplástico, se presenta como ejemplo el DMA de PLA con MLO
Autoría propia

En esta tesis doctoral, el estudio mecánico dinámico térmico (DMA) se llevó a cabo en un reómetro oscilatorio AR G2 de TA Instruments (New Castle, Estados Unidos), equipado con un sistema de abrazadera especial para muestras sólidas. En la Tabla III.5 se indican las especificaciones de este equipo.

Tabla III.5. Especificaciones del reómetro oscilatorio AR G2 de TA Instruments en modo DMA

Parámetro	Especificación
Control de motor	Transductor de equilibrio de fuerza
Mínima fuerza del transductor en oscilación	0.001 N
Máxima fuerza de transductor	20 N
Mínimo desplazamiento en oscilación	0.5 μm
Máximo desplazamiento en oscilación	50 μm
Resolución del desplazamiento	10 nm
Rango de frecuencia axial	1 x 10 ⁻⁵ Hz a 16 Hz
Rango de temperaturas	-150 °C a 600 °C

Las probetas usadas para el análisis fueron muestras rectangulares de dimensiones 40 x 10 x 4 mm³. De manera general, se realizaron barridos en el rango de temperatura desde -50 a 130 °C dependiendo el material de estudio, con una velocidad de

calentamiento igual a $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, una frecuencia de oscilación de 1 Hz, y aplicando una deformación máxima de 0.1 %. En el numeral 3 del presente capítulo III. Experimental, se especifican los parámetros de ensayo y ciclos de calentamiento para cada material estudiado.

2.3. Técnicas de análisis microestructural

2.3.1. Espectrometría infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

La espectrometría infrarroja es una técnica que se emplea desde aproximadamente 1950, donde se usaba para realizar análisis de la lignina, sin embargo, a partir de la última década se ha convertido una técnica rutinaria en laboratorios de análisis químico o de caracterización de materiales [199]. Esta técnica se basa en la absorción de radiación electromagnética, en la región de infrarrojos, como efecto de las vibraciones de los átomos de una molécula o de los grupos funcionales de la cadena de un polímero [200], [201]. El FTIR permite identificar los componentes químicos de una muestra y la concentración en la que se encuentran [202] debido a que cada enlace atómico tiene una vibración característica, que producen interferencias en regiones muy específicas del espectro electromagnético [168], [203].

El equipo que se usa para realizar el análisis se conoce como espectrómetro de infrarrojos, que se encarga de suministrar radiación monocromática en la región de infrarrojo cercano ($12800\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$) e infrarrojo medio ($4000\text{ a }200\text{ cm}^{-1}$) mediante un sistema óptico o interferómetro [200], [203], de medir la cantidad de energía absorbida por la muestra a una frecuencia determinada, mediante una diferencia entre la intensidad de la radiación antes y después de pasar por la muestra, y finalmente enviar la señal resultante a un ordenador para transformarla en una imagen digital conocida como espectro de infrarrojos [200].

El espectro de infrarrojos es una imagen de la radiación infrarroja medida en función de una propiedad de la luz [202], de manera que se pueden tener espectros de absorbancia o espectros de transmitancia, que representan la cantidad de la energía absorbida o transmitida por de la muestra respectivamente [201].

La absorbancia indica la cantidad de energía que una muestra absorbe al hacer incidir sobre ella radiación electromagnética. Para obtener el espectro de absorbancia de una muestra se emplea la siguiente ecuación [202]:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad \text{(III-8)}$$

Donde:

A es la Absorbancia

I_0 es la intensidad del espectro de referencia

I es la intensidad en el espectro de la muestra

Además, la absorbancia se relaciona con la concentración de modo que la altura o el área del pico en un espectro de absorbancia es proporcional a la concentración de un compuesto determinado. Esta relación se representa mediante la ley de Lambert y Beer que se indica con la siguiente ecuación [200]:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad \text{(III-9)}$$

Donde:

ε es la absorptividad

l representa el camino de onda

c es la concentración

Mientras que la transmitancia indica la proporción de luz transmitida por una muestra después de hacer incidir sobre ella radiación electromagnética, y se obtiene calculando el porcentaje de transmitancia con la ecuación [202]:

$$\%T = \left(\frac{I_0}{I}\right) \times 100 \quad \text{(III-10)}$$

La principal diferencia entre los espectros de absorbancia vs la longitud de onda y transmitancia vs la longitud de onda es la orientación de los picos. Aunque la absorbancia y la transmitancia están relacionadas entre sí de forma matemática y resulta sencillo transformar un espectro de absorbancia en uno de transmitancia mediante un software adecuado, es importante saber cuál usar dependiendo del análisis que se pretenda realizar. Así, si se quiere llevar a cabo una substracción espectral, una búsqueda en la librería o un análisis cuantitativo se debe usar un espectro de absorbancia, en este último caso debido a que la concentración es directamente proporcional a la absorbancia. Mientras que el espectro de transmitancia generalmente se usa para análisis cualitativos [202].

Para realizar el análisis de espectrometría infrarroja existen dos tipos de espectrómetros: los espectrómetros infrarrojos dispersivos y los espectrómetros infrarrojos de transformada de Fourier.

Los espectrómetros dispersivos utilizan un prisma o una rejilla para dispersar la radiación infrarroja y seleccionar la frecuencia con el movimiento de un mecanismo, de manera que se aumenta la monocromaticidad de la radiación; la radiación que pasa por la rejilla es detectada y transformada en una señal. El espectro se obtiene entonces mediante un análisis de varias longitudes de onda. Este tipo de equipo tiene una baja sensibilidad debido a que la mayor parte de energía se pierde debido al paso por las rejillas y se requiere cambiar de posición la rejilla en cada nueva frecuencia de análisis por lo que se debe esperar un tiempo para mejorar la relación señal-ruido [201].

Por otro lado, los espectrómetros de transformadas de Fourier analizan de forma simultánea todas las frecuencias de radiación, por lo que son más utilizados que los espectrómetros dispersivos. Estos espectrómetros cuentan con tres elementos principales: una fuente luminosa, un interferómetro y un detector.

La fuente luminosa emite un haz colimado hacia el interferómetro, donde incide en un divisor de haz, lo que hace que el haz se divida en dos haces perpendiculares que chocan con un espejo fijo y uno móvil respectivamente, después de lo que los haces son reflejados y el haz inicial es reconstruido como una onda de interferencia. El haz resultante pasa a través de la muestra, la cual realiza una absorción selectiva de longitudes de onda, de manera que el haz se modifica. Finalmente el haz modificado llega a un detector que envía la señal para ser digitalizada y almacenada [199]. En todo este proceso se usa un ordenador para controlar el interferómetro, recopilar datos y realizar la transformación de Fourier [199], debido a que después de digitalizar la información la distancia y la frecuencia dejan de ser variables continuas y se convierten en variables discretas.

La espectroscopía infrarroja se usa para la caracterización y estudio de materiales poliméricos. De forma que con esta técnica se pueden realizar las siguientes acciones [200], [201]:

- Monitorear el proceso de polimerización
- Determinar la composición de polímeros en un material
- Estudiar la degradación de un polímero
- Estudiar mezclas de polímeros, analizando su superficie e interfases
- Realizar estudios de curado en polímeros, ya que se puede analizar la cristalización, el efecto del calor, la deformación dinámica en polímeros o fenómenos dependientes del tiempo.

Para obtener un buen espectro mediante un análisis FTIR es impórtate una correcta preparación de la muestra [201]. Para materiales solidos existen tres formas de preparar la muestra, estas son: discos de haluro alcalino, mulls y en films.

- Los discos de haluro se preparan mediante un mezclado y molienda de la muestra sólida con un polvo seco de haluro, generalmente KBr, con un mortero y pistilo de ágata. Una vez que se obtiene una mezcla homogénea se aplica una presión de 10 Ton/pulg, lo que sinteriza la mezcla y da como resultado un disco transparente.
- En el método mull, se muele la muestra y se colocan aproximadamente 50 mg de esta en Nujol (parafina líquida); después, la mezcla se tritura y se obtiene una pasta que se unta en el área de análisis del FTIR.
- Los films se obtienen mediante disolución del material, en un solvente capaz de evaporarse, sobre una superficie plana o por prensado del material en caliente [200]. Generalmente este método es utilizado para analizar materiales poliméricos [204].

No obstante, existe la posibilidad de obtener espectros infrarrojos sin necesidad de destruir la muestra de análisis, para esto se utiliza un accesorio conocido como ATR, por las siglas en inglés de Attenuated Total Reflexión (Reflexión total atenuada). El uso de ATR permite una medición directa en el infrarrojo medio [205], [206]. Para realizar la medición, este accesorio se coloca en el equipo de espectrometría infrarroja, y la muestra, sólida o líquida, se ubica sobre un elemento con alto índice de refracción que permite la reflexión interna del haz infrarrojo después de estar en contacto con la muestra [205].

En la reflexión del haz infrarrojo, el haz se hace incidir sobre el elemento de reflexión interna con un ángulo (superior al ángulo crítico θ_c) de manera que la luz infrarroja se refleja varias veces dentro del elemento y produce una onda evanescente en cada punto de reflexión interna, donde la onda penetra 1 μm aproximadamente y la radiación infrarroja es absorbida por la muestra. Así, la onda evanescente perderá energía en las frecuencias que correspondan a las frecuencias de absorción de la muestra, por lo que el haz atenuado saldrá por el extremo opuesto del elemento hacia un detector que registra la señal y la usa para generar el espectro de absorción de la muestra [206], [207].

En la presente tesis doctoral, el análisis por espectroscopía infrarroja se realizó en un equipo de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) Perkin-Elmer, modelo Spectrum BX (Perkin-Elmer, Beaconsfield, Reino Unido). Las muestras se analizaron en el infrarrojo medio desde 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} y para cada muestra se realizaron 20 barridos con una resolución de 16 cm^{-1} .

2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de análisis óptica de materiales que permite realizar un estudio superficial de una muestra a partir de lo que se puede obtener información sobre su topografía, estructura cristalina, composición química y su comportamiento eléctrico, magnético, óptico y térmico [208], [209]. El uso del microscopio electrónico de barrido para el análisis se inició en 1965, con el microscopio Stereoscan 1 SEM de Cambridge Instrument Company en Reino Unido [210].

El análisis por microscopía electrónica de barrido se basa en las interacciones que se producen entre los electrones generados desde una fuente y los átomos superficiales de un material [209]. Al hacer incidir un haz de electrones sobre una muestra se produce la emisión de electrones y fotones desde la superficie de la muestra o en sus cercanías, que se convierten en señales y pueden ser detectadas recolectadas y procesadas; y luego, se traducen en una imagen tridimensional de la superficie analizada [211], [212].

Las diferentes señales que se producen debido a la interacción de los electrones con la materia son: electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger, rayos X y luz (ultravioleta, visible e infrarroja) [208], [211]. De estas señales la que se detecta en mayor medida son los electrones secundarios, que tiene baja energía [209]. Los electrones secundarios son aquellos que se desprenden de la superficie de la muestra debido al choque del electrón incidente. La imagen que se obtiene de esta señal es de alta resolución dado que proviene de electrones de las capas más superficiales de la muestra y cuyo tamaño es prácticamente el tamaño del electrón [208]. Los electrones retrodispersados y los rayos X tienen altas energías y se producen en menores cantidades que los electrones secundarios, sin embargo, estas señales permiten obtener información sobre la composición de la muestra [209].

Los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido son la columna óptica, la fuente de electrones, lentes y los detectores. La fuente de electrones se encarga de la generación del haz de electrones, y de la aceleración de este dentro de la columna [213]. Por su parte, los lentes, con la ayuda de un campo magnético, desmagnifican el haz hasta convertirlo en una sonda que escanea la superficie de estudio [208]. Finalmente, los detectores detecta las señales de los electrones secundarios, retrodispersados o de los rayos X producidos durante el análisis [213].

En la Figura III.15 se presenta un esquema de un microscopio electrónico de barrido con sus componentes principales.

Para realizar un análisis por MEB se requiere que las muestras sean conductoras eléctricas, ya que si se trabaja con materiales aislantes la carga proveniente del haz de electrones no podrá ser conducida a tierra y se acumulará en la superficie estudiada, lo que dará lugar a una degradación de la muestra y a una distorsión de la imagen obtenida

[208], [211]. De este modo, cuando se trabaja con materiales que no son conductores o semiconductores eléctricos, como las cerámicas y los polímeros, es necesario realizar un tratamiento superficial para crear un camino de conducción a tierra [208]. Este tratamiento consiste en rociar sobre la superficie de la muestra una capa delgada de un conductor inerte como, por ejemplo: oro. Además, para generar una buena conducción entre la muestra y el soporte metálico, generalmente se suele usar una tinta conductora de carbono [211].

Para poder estudiar las estructuras de los materiales en el microscopio electrónico de barrido, es necesario tener una superficie de fractura perpendicular al plano de corte [213]. Por este motivo se emplean para el estudio muestras que han sufrido fractura o en las cuales se ha generado una fractura con este propósito.

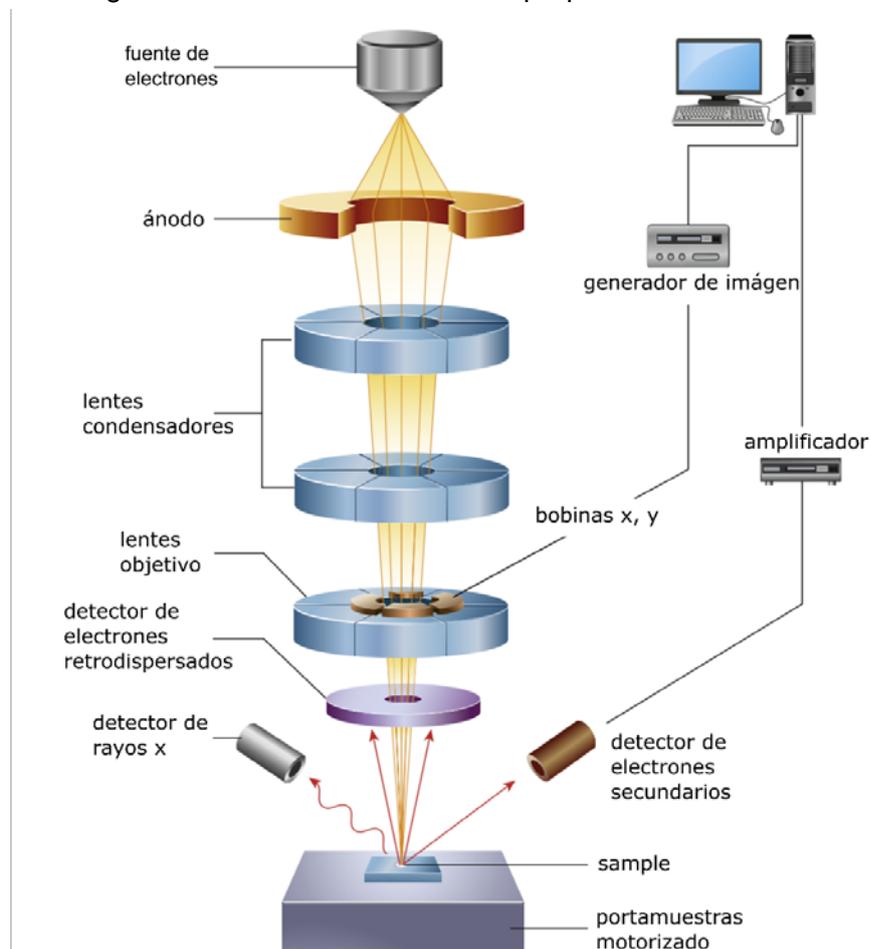


Figura III.15. Representación esquemática de los componentes de una columna óptica del microscopio electrónico de barrido

Fuente: [214].

En este trabajo, el estudio superficial y estructural de los materiales se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido Phenon SEM de FEI (Eindhoven, Países Bajos), con un voltaje de aceleración de 5 kV. Para realizar los análisis MEB se emplearon las

probetas que presentaron fractura después del ensayo de impacto Charpy o probetas fracturadas mediante criofractura, dependiendo de si el material rompía o no en el ensayo de impacto. Además, las muestras fueron recubiertas con una aleación de oro-paladio para hacer que la superficie sea conductora. El recubrimiento se realizó en un equipo metalizador de alto vacío Sputter Mod Coater, Emitech SC7620, de Quorum Technologies (East Sussex, Reino Unido).

En la Tabla III.6 se presentan las especificaciones generales del microscopio electrónico de barrido empleado.

Tabla III.6. Especificaciones del microscopio electrónico de barrido

Parámetro	Especificación
Modos de imagen	Aumentos luz óptica: 24X Aumentos electrónicos 52524X Zoom digital: 12X
Iluminación	Luz óptica: LED Óptica electrónica: electrones de larga vida termoiónicos (5 kV aceleración)
Detección de la imagen digital	Cámara CCD color con luz óptica Óptica electrónica: detector electrónico de retrodispersión de alta sensibilidad
Formato de imagen	JPEG, TIFF, BMP
Opciones de resolución de la imagen	456 x 456, 684 x 684, 1024 x 1024, y 2048 x 2048 pixels
Almacenamiento de datos	USB 2.0 Flash Drive
Tamaño de la muestra	25 mm/1 diam x 30 mm/1.18
Etapas de la muestra	Control Ordenador, X y Y monitorizados
Tiempo de carga de la muestra	Luz Óptica: < 5 s
Temperatura de trabajo	15 °C - 30 °C
Fuerza	Fase Simple AC 110- 240 volt, 50/60 Hz, 300 W (máx.)

2.4. Técnicas de caracterización de superficie

2.4.1. Propiedades de humectabilidad

La propiedad de humectación o humectabilidad es importante en el estudio de materiales ya que proporciona información sobre el comportamiento de su superficie, y

es útil para conocer sus posibles aplicaciones y procesado. Para su determinación se emplea un sistema de humectación que consiste en la aplicación de una gota de líquido sobre una superficie sólida rodeado de un fluido, líquido o gas. En este sistema, la característica medible más importante se conoce como ángulo de contacto θ , que es el ángulo formado entre la tangente de la interfase líquido-fluido y la tangente a la interfase sólida en la línea de contacto de las tres fases [215]

El ángulo de contacto está determinado no solo por las propiedades superficiales de los componentes del sistema sino también por fuerzas externas como la gravedad, de modo que el valor obtenido es característico de un sistema determinado en un ambiente específico [216]. Así, el ángulo de contacto muestra el grado de humectabilidad de una superficie, de manera que ángulos de humectación altos ($> 90^\circ$) indican de que la superficie tiene baja humectabilidad con el líquido empleado mientras que ángulos de contacto bajos ($< 90^\circ$) muestran una buena humectación [216].

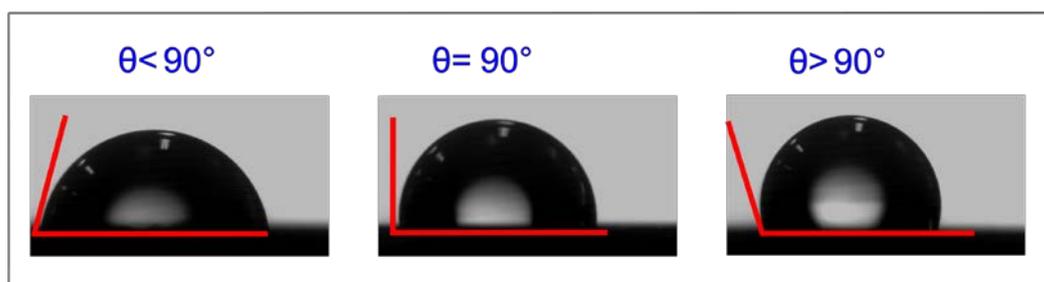


Figura III.16. Diferentes ángulos de contacto formados entre gotas de agua y una superficie polimérica
Autoría propia

Existen diferentes técnicas para obtener el valor del ángulo de contacto entre estos se tiene el método de la gota sésil, la burbuja cautiva y la placa de Wilhelmy que se describen a continuación:

- En el método de la gota sésil, se coloca una gota de líquido en una superficie sólida con la ayuda de una jeringa micrométrica y una aguja delgada. Una vez que la gota se encuentra estable, se ubica la línea tangente en la interfaz líquida de forma manual [217].
- Para el método de la burbuja cautiva se forma una burbuja de aire dentro de un líquido de ensayo y bajo una superficie sólida. Al igual que el método de la gota sésil, el ángulo de contacto formado por la burbuja de gas en la superficie sólida se coloca de forma manual. La ventaja de este método es que se asegura que el entorno de la burbuja está completamente saturado por el líquido circundante, reduce la posibilidad de contaminación de la burbuja y permite un mejor control

de la temperatura, en caso de que se requiera estudiar la dependencia del ángulo de contacto con esta variable [216].

- Método de la placa de Wilhelmy: Es un método que permite una medida indirecta del ángulo de contacto. Una lámina de material delgada y lisa se suspende de una electrobalanza y se pone en contacto con el líquido con el que se desea medir su ángulo de contacto. El plato se levanta o se baja con una velocidad determinada y el cambio en el peso es detectado por la balanza. El ángulo de contacto se calcula a partir de la fuerza ejercida por el plato, ya que esta varía como función de $\cos(\theta)$ [216], [218].

De entre los métodos mencionados el método que más se utiliza es el de la gota sésil, ya que por la sencillez de la técnica resulta más conveniente [216].

Para realizar la medida de ángulo de contacto en los materiales obtenidos en la presente tesis doctoral, se utilizó un goniómetro Easy Drop Standard de marca KRÜSS (Hamburgo, Alemania). Este equipo cuenta con un rango de medidas entre 1° y 180° con una precisión de $\pm 0.1^\circ$, y tiene una cámara monocromática con un sensor CCD, una capacidad de captura de imágenes de 25/30 fotogramas por segundo y un zoom de 6x. Como software de control y evaluación de medidas se empleó el software Drop Shape Analysis SW21 DSA1.

2.4.2. Propiedades de color

Para que un objeto sea aceptado por la industria es necesario que cumpla con ciertos criterios, dentro de los cuales su apariencia visual cumple un papel importante. La apariencia de un material se evalúa de acuerdo con cinco parámetros que se relacionan con la percepción visual de las interacciones de la luz con un objeto, estos son: forma, textura, transparencia, brillo y color, de los cuales el atributo que mejor que ha estudiado y caracterizado es el color, principalmente en el siglo XX por la Comisión internacional de iluminación (CIE - por su nombre en francés, Commission Internationale de l'Eclairage) [219].

El color que se percibe de un objeto depende tanto de la naturaleza de la luz y de las interacciones de esta con el mismo; así como del estímulo que se produce en la retina del observador [219], [220]. De este modo, para representar un color, es necesario un sistema de tres valores, dado a que la visión humana es tricromática; es decir que el color se percibe como resultado tres estímulos separados en la corteza visual [220].

El color se estudia en la colorimetría, que es una ciencia que ha permitido una identificación matemática de los colores a partir de una representación en escalas numéricas basadas en los tres estímulos percibidos por un observador estándar [219],

[221]. Una de las escalas más empleadas es la establecida por la CIE, que determinó un espacio de color tridimensional no lineal denominado CIEL*a*b*. En este sistema, las características cromáticas están definidas por las coordenadas L^* , a^* y b^* , a partir de las cuales se calculan los parámetros psicofísicos del color L^* y C^* [220], [222]. Las variables usadas para definir este espacio se basan en la proposición de que la retina tiene canales de colores opuestos y que distinguen el color de acuerdo con sus valores de rojo vs. verde y amarillo vs. azul.

En la Figura III.17 se muestra el espacio de color CIEL*a*b* con sus respectivos parámetros.

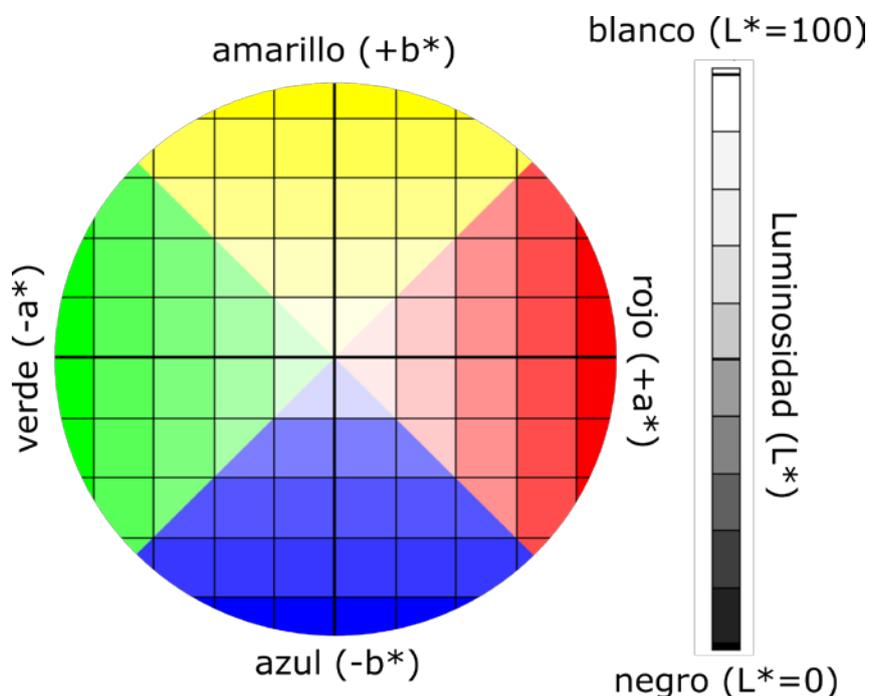


Figura III.17. Espacio de color CIEL*a*b*

Es así que el eje a^* indica rojo cuando $a^* > 0$ y verde cuando $a^* < 0$; el eje b^* indica amarillo cuando $b^* > 0$ y azul cuando $b^* < 0$ [220], [223]. El valor de L^* representa la luminosidad, C^* representa la clave de color y se calcula como una relación trigonométrica entre a^* y b^* mediante la expresión $(a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$ [223].

En la presente tesis doctoral, para realizar la caracterización de color, se empleó un espectrofotómetro Colorflex Diff2 458/08 de HunterLab (Murnau, Alemania). En el ensayo se determinaron los coeficientes L^* , a^* , y b^* . De manera general, se obtuvieron lo parámetro de color a partir del promedio de 10 medidas diferentes de cada uno de los materiales estudiados.

3. Procedimientos y métodos específicos

3.1. Incorporación de un derivado de colofonia como aditivo natural para incrementar la viscosidad en plastisoles basados en PVC

3.1.1. Materiales

Como reactivos se usaron resina de policloruro de vinilo (PVC, Lacovyl PB 1172 H) que fue suministrada por Atofina UK Ltd. (Midlands, Reino Unido) con un valor de kwert (k) de 67. Además, como plastificante se utilizó aceite de linaza epoxidado (ELO, CAS 8016-11-3) de peso molecular 930 g/mol, viscosidad de 12–16 Pa.s. El aceite fue suministrado por Traquisa (Traquisa S.L., Barcelona, España). Este plastificante tiene ácido graso con 4.5 % de ácido esteárico, 6.5 % ácido palmítico, 15.5 % ácido linoleico, 19.5 % ácido oleico y 53 % ácido linolénico [163]. Como aditivo para aumentar la viscosidad se usó un éster de trielítén glicol de colofonia (bajo el nombre comercial de Unik Tack L360), TEGR, cuya viscosidad estaba entre 50–70 Pa.s. Este producto fue provisto por United Resins – Produção de Resinas S.A (Figueira da Foz, Portugal).

3.1.2. Procesamiento del plastisol

Las formulaciones de plastisol fueron desarrolladas siguiendo la formulación de Fenollar *et al.* (2012) [224]. En resumen, se mezclaron 100 phr (partes por cien de resina) de PVC y las cantidades adecuadas de cada aditivo, ELO, TEGR o una mezcla de ELO-TEGR, para alcanzar 50 phr (a 3 rpm durante 10 min) en un mezclador rotativo marca KAPL, modelo 5 KPMS, (Michigan, Estados Unidos), seguido por un proceso de vacío (a 1 bar durante 1 h) en una cámara de vacío Modelo 00ILC, marca HEK-GmbH (Lubeck, Alemania) para remover burbujas de aire. Los plastisoles fueron dispersados dentro un molde apropiado de resina para obtener muestras estandarizadas para la caracterización mecánica. Finalmente, el proceso de curado fue conducido en un horno ventilado modelo Carbolite 2416CG, de Keison Products (Barcelona, España) a 200 °C durante 12 minutos.

En la Tabla III.7 se resumen las formulaciones basadas en PVC plastificado, su codificación y las proporciones de cada componente.

Tabla III.7. Plastisoles formulados basados en PVC plastificado con ELO y TEGR como aditivos

Formulación	PVC (phr)	ELO (phr)	TEGR (phr)
PVC-ELO50	100	50	-
PVC-ELO40-TEGR10	100	40	10
PVC-ELO30-TEGR20	100	30	20
PVC-ELO20-TEGR30	100	20	30
PVC-ELO10-TEGR40	100	10	40
PVC-TEGR50	100	-	50

3.1.3. Técnicas de Caracterización

La viscosidad dinámica de las formulaciones de plastisol antes del curado fue determinada usando un reómetro AR-G2 TA Instruments con geometría de placa paralela (40 mm de diámetro). Se realizaron pruebas de rotación usando una velocidad de corte de 2 a 1000 s⁻¹ a 25 °C.

Los espectros de absorción de las muestras, en la región de 700–200 nm, fueron medidos en un espectrofotómetro UV-vis marca Perkin-Elmer, modelo Lambda 35 (Waltham, Estados Unidos). La transparencia fue calculada mediante la siguiente ecuación (III-11):

$$Transparencia = \frac{A_{600}}{e} \quad \text{(III-11)}$$

Donde A_{600} es la absorbancia a 600 nm y e es el espesor de la película (mm) siguiendo el procedimiento usado para películas plásticas [225], [226].

Para preparar las muestras apropiadas para las mediciones de UV, los plastisoles fueron prensados para obtener películas, con un espesor promedio alrededor de $350 \pm 30 \mu\text{m}$, mediante un proceso de moldeo por compresión a 200 °C en una prensa en caliente marca Mini C 3850, de Carver-Inc. (Wabash, IN, Estados Unidos) con un ciclo de presión de 50 bar por 1 minuto, seguido de 100 bar por 1 minuto y finalmente, 105 bar por 2 minutos. Las películas obtenidas fueron luego enfriadas a temperatura ambiente a presión atmosférica.

Luego, se estudiaron las propiedades de color de las muestras de PVC plastificado en el espacio de color CIEL*a*b* con un equipo KONICA CM-3600d Colorflex-DIFF2, de

HunterLab, Hunter Associates Laboratory, Inc, (Reston, Virginia, Estados Unidos). El instrumento fue calibrado con un estándar blanco y negro. Las coordenadas de color, L^* (luminosidad), a^* (rojo-verde) y b^* (amarillo-azul), así como también los índices de amarillamiento (YI), se midieron en posiciones aleatorias sobre la superficie de las películas. Se calcularon valores promedios de cinco mediciones para cada muestra. Además, se calcularon las diferencias totales de color (ΔE) con respecto a la muestra control PVC-ELO50 utilizando la ecuación (III-12).

$$\Delta E = \sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2}} \quad \text{(III-12)}$$

Luego, se realizaron pruebas de espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) en modo de transmisión (o transmitancia), a temperatura ambiente, por medio de un espectrofotómetro infrarrojo Perkin-Elmer BX, de Perkin Elmer España, S.L. (Madrid España). Se obtuvieron los espectros en la región de $4000-600 \text{ cm}^{-1}$, usando 128 escaneos y 4 cm^{-1} de resolución. Se obtuvo un background antes de cada prueba para compensar el efecto de humedad y la presencia de dióxido de carbono en el aire por sustracción de espectros.

Además, se realizaron análisis termogravimétricos dinámicos usando un analizador termogravimétrico TGA/SDTA 851 de Mettler Toledo (Schwarzenbach, Suiza). Las mediciones se realizaron desde 30 hasta $600 \text{ }^\circ\text{C}$ a velocidades de calentamiento constante de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, bajo atmósfera de nitrógeno, (velocidad de flujo $50 \text{ mL}/\text{min}$) para evitar cualquier degradación termo-oxidativa. La temperatura inicial de degradación ($T_{5\%}$) se calculó en una pérdida de masas del 5 %. También, se determinaron temperaturas a la tasa de degradación máxima (T_{max}) para cada etapa a partir de las primeras derivadas de las curvas de TGA (DTG).

Adicionalmente, se hicieron mediciones de dureza con un durómetro 673-D Shore D, de J. Bot S.A. (Barcelona, España) siguiendo la norma ISO 868 [173]. Se analizaron al menos cinco especímenes para cada formulación y se reportaron los valores promedios. También, se realizaron mediciones de pruebas mecánicas de tracción a temperatura ambiente, en una máquina de ensayos universal IBERTEST ELIB 30, de S.A.E. Iberstest (Madrid, España), equipada con una celda 5 kN , a una velocidad de $10 \text{ mm}/\text{min}$. Se utilizaron muestras tipo halterio. La separación inicial de las mordazas fue de 50 mm . Se realizaron cinco mediciones por cada muestra y se calcularon valores promedios.

Finalmente, se estudió la morfología de las superficies de fractura de las probetas obtenidas luego de la prueba de tracción. La superficie se revistió con una capa de oro y se observó en un microscopio electrónico de barrido (MEB) Phenom Scanning, de FEI Company (Eindhoven, Países Bajos) con un voltaje de funcionamiento de 10 kV .

3.2. Uso de colofonia para el control de tamaño de dominios de PBAT en formulaciones basadas en PLA

3.2.1. Materiales

El poli (ácido láctico) (PLA) usado fue el 6201D de Ingeo™ Biopolymer grado comercial, provisto por NatureWorks LLC (Minnetonka, Estados Unidos). La densidad del pellet fue de 1.24 g/cm³, el MFI de 15-30 g/(10 min) medido a 210 °C. Este material contiene 2 % de D-ácido láctico. El poli(butilén adipato co-tereftalato) (PBAT) fue el 2003 grado comercial, de Biocosafe™ F, provisto por Xinfu Pharmaceutical Co. Ltd. (Zhejiang, China). Este material se caracteriza por una densidad de 1.25 g/cm³ y un MFI < 6 g/(10 min) a 190 °C. Como aditivo, se usó colofonia (GR), provisto por Sigma-Aldrich (Mostoles, España).

3.2.2. Preparación de las mezclas PLA/PBAT con GR

La Tabla III.8 muestra las diferentes composiciones preparadas para el estudio de las mezclas de PLA/PBAT_GR. El porcentaje de PBAT en la matriz de PLA se fijó en 20 % en peso, basados en los resultados reportados en bibliografía [227]. En este porcentaje, la mezcla PLA/20 %PBAT ha dado resultados interesantes en cuanto a la resistencia. Para estudiar el efecto de la resina de colofonia (GR), en la mezcla PLA/PBAT propuesta, la cantidad de colofonia en las formulaciones fue propuesta que varíe en el rango de 0 a 20 phr (partes de GR por cien partes de PLA/PBAT). Además, se preparó la mezcla PBAT con 10 phr de GR (PBAT_10GR) con el fin de comparar las propiedades de las mezclas con PLA. Finalmente, los materiales puros de PLA y PBAT se estudiaron como referencias.

Todos los materiales se secaron previamente durante 48 h a 50 °C en un horno con circulación de aire. Luego, las formulaciones se premezclaron en un contenedor plástico. Para obtener los materiales finales, el procedimiento se seguido fue: (1) extrusión de las formulaciones de materiales en una extrusora de doble tornillo de Dupra SL, (Castalla, España), relación L/D de 25, con un perfil de temperatura de 185, 170, 160, 140 °C (de boquilla a tolva) a 50 rpm. (2) Molienda del material extruido para obtener pellets y (3) moldeo por inyección en una máquina inyectora Sprinter-11 de Erinca S, L. (Barcelona, España), con un perfil de temperatura de 185, 175, 175 °C (de boquilla a tolva), para

obtener las probetas de ensayo, las cuales fueron rectangulares estándar ($80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$) y probetas tipo halterio estándar para ensayos de tracción tipo “1BA” (longitud $\geq 75 \text{ mm}$, con 10 mm y espesor $\geq 2 \text{ mm}$) de acuerdo con ISO 527 [167].

Tabla III.8. Codificación y composición de las mezclas PLA/PBAT_GR

Codificación	PLA (% peso)	PBAT (% peso)	GR (phr)
PLA	100	-	-
PLA/PBAT	80	20	-
PLA/PBAT_5GR	80	20	5
PLA/PBAT_10GR	80	20	10
PLA/PBAT_15GR	80	20	15
PLA/PBAT_20GR	80	20	20
PBAT	-	100	-
PBAT_10GR	-	100	10

3.2.3. Caracterización de las formulaciones de PLA/PBAT con GR

3.2.3.1. Apariencia visual y propiedades colorimétricas

Para la evaluación de la apariencia visual, se colocaron muestras de films sobre una imagen de fondo, para evaluar su transparencia y el cambio de tonalidad debido a la incorporación de GR. Todas las muestras fueron fotografiadas en las mismas condiciones de luz ambiental, y las películas evaluadas tenían un espesor uniforme y constante de $200 \mu\text{m}$.

Las propiedades de color de cada formulación se determinaron en el espacio de color CIEL*a*b* utilizando un medidor Konica CM-3600d ColorFlex-Diff2, HunterLab, Hunter Associates Laboratory, Inc, (Reston, Virginia, EE. UU.) EL color se midió sobre las probetas rectangulares inyectadas. El instrumento se calibró con un estándar blanco y negro y se midieron las coordenadas de color: L* (luminosidad), a* (rojo-verde) y b* (amarillo-azul), y el índice de amarillamiento (YI). Las mediciones se realizaron por quintuplicado en posiciones aleatorias sobre la superficie de la muestra.

3.2.3.2. Caracterización mecánica

La caracterización mecánica de tracción y flexión se realizó en una máquina de pruebas universales ELIB 30 de Ibertest (Madrid, España), a temperatura ambiente, siguiendo los lineamientos de la norma ISO 527 [167] e ISO 178 [169], respectivamente. Ambas pruebas se realizaron con una celda de carga de 5 kN y una velocidad de prueba de 10 mm/min, utilizando cinco probetas de cada formulación en cada prueba. Además, se determinó la curva típica de tensión-deformación para cada formulación, la cual se dibujó a partir de una curva representativa, la que mostró el comportamiento promedio de la formulación. La tenacidad de los materiales se calculó con el área bajo esta curva, utilizando el programa OriginPro2015. Se evaluaron cinco valores de tenacidad para cada formulación y se reportan los valores de desviación estándar y promedio.

La energía absorbida por impacto se determinó con una máquina de impacto por péndulo tipo Charpy de Metrotec S.A. (San Sebastián, España), utilizando un péndulo 6 J bajo la norma ISO 179 [180]. Se analizaron cinco muestras y se reporta la media y la desviación estándar de las medidas.

La dureza de las formulaciones PLA/PBAT_GR se midió utilizando un durómetro Shore D, Modelo 673-D, del J.Bot Instruments S.A. (Barcelona, España), siguiendo la norma ISO 868 [173]. Se tomaron veinte mediciones en partes aleatorias de las muestras, y la media y la desviación estándar se reportan como valores de dureza.

La temperatura de deflexión térmica (HDT) se determinó mediante el método A de la norma ISO 75 [228], que aplica una carga de 1.8 MPa y una velocidad de calentamiento de 120 °C/h. Además, la temperatura de reblandecimiento Vicat (VST) se evaluó utilizando el método ISO 306 [229], método B (con una carga de 50 N y una velocidad de calentamiento de 50 °C/h). Ambas pruebas se llevaron a cabo en equipo VICAT/HDT DEFLEX 687-A2, de Metrotec S.A. (San Sebastián, España). Para cada propiedad, se analizaron tres muestras y se reportan la media y la desviación estándar.

3.2.3.3. Caracterización de la microestructura

Para la caracterización microestructural se utilizó un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (FESEM) modelo ZEISS ULTRA, de Oxford Instruments (Abingdon, Reino Unido). Este microscopio se utilizó para obtener micrografías de las superficies criofracturadas de las muestras. El voltaje de aceleración se ajustó a 2 kV. Las muestras fueron recubiertas al vacío, previamente, con una capa de platino ultradelgada utilizando un equipo para recubrir modelo MED020, de Leica Microsystems (L'Hospitalet de Llobregat, España).

3.2.3.4. Caracterización térmica y termomecánica

Las propiedades térmicas de las formulaciones PLA/PBAT_GR se obtuvieron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) con un equipo de Mettler-Toledo modelo 821, (Schwerzenbach, Suiza) y mediante un análisis termogravimétrico (TGA), en un equipo Linseis, modelo TGA 1000, de Linseis Messgeraete GmbH (Selb, Alemania).

En la programación del ensayo de DSC se realizaron dos calentamientos, bajo atmósfera de nitrógeno, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min. El primer calentamiento tuvo como propósito eliminar el historial térmico de los materiales y se realizó desde 25 °C hasta 200 °C. Posteriormente se enfrió desde 200 °C hasta -50 °C y finalmente se realizó un segundo calentamiento desde -50 °C hasta 250 °C. El grado de cristalinidad (X_c) obtenido a partir de los termogramas DSC se calculó mediante la ecuación (III-3).

En este caso, ΔH_m^0 , la entalpía de fusión teórica, correspondería a un PLA completamente cristalino, siendo de 93 J/g [225].

Por otra parte, la pérdida de masa obtenida mediante TGA se realizó a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, medida en el rango de 30 °C hasta 800 °C, bajo atmósfera de nitrógeno y con un caudal de 30 mL/min.

El análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) se realizó de -90 °C a 120 °C a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min, en modo de torsión, una frecuencia de 1 Hz y con 0.1% de deformación máxima. La prueba se realizó en muestras rectangulares de 40x10x4 mm³, en un reómetro oscilatorio AR G2 de TA Instruments (New Castle, Estados Unidos). El equipo contaba con un sistema de sujeción especial para muestras sólidas.

3.2.3.5. Permeabilidad al oxígeno de las mezclas PLA/PBAT_GR

Los valores de la tasa de transición de oxígeno (OTR) se obtuvieron usando un analizador de permeación de oxígeno de Systech Instruments-Modelo 8500 (Metrotec S.A, España), a una presión de 2.5 atm y a temperatura ambiente. Se introdujeron las películas en la cámara de difusión. Se hizo circular oxígeno puro (99.9 % de pureza) a través de la mitad superior de la cámara de muestra y se hizo circular nitrógeno a través de la mitad inferior de la cámara. La cantidad de oxígeno que pasa por la muestra se mide con un detector de oxígeno. Para obtener un valor promedio de OTR de todas las muestras, se reporta el valor multiplicado por espesor de película (OTR.e). Se realizaron tres mediciones de cada muestra y se reporta el promedio y la desviación estándar. El espesor se midió con precisión de 0.001 mm a 25 °C utilizando un Micrómetro Digimatic

Serie 293 MDC-Lite (Mitutoyo, Japón). Se tomaron veinte lecturas en posiciones aleatorias sobre las películas circulares de 14 cm de diámetro.

3.2.3.6. Humectabilidad de las muestras de PLA/PBAT_GR

La humectabilidad fue determinada por el método de medición del ángulo de contacto, usando agua como fluido de ensayo, a temperatura ambiente, utilizando un goniómetro Easy Drop Standard FM140, de KRÜSS GmbH (Hamburgo, Alemania). El equipo está provisto de una cámara y un software analizador (Drop Shape Analysis SW21; DSA1). Se midieron al azar diez puntos de las probetas. Se realizaron cinco mediciones para cada punto y se calculó el valor promedio.

3.3. Efecto de la temperatura de extrusión en la microestructura de un almidón termoplástico

3.3.1. Materiales

Para elaborar el almidón termoplástico (TPS) se utilizó almidón de maíz de uso alimenticio, suministrado por Cargill (Barcelona, España), compuesto por 27 % de amilosa. Como plastificantes se emplearon glicerol con pureza de 99 % suministrado por Panreac (Barcelona, España) y agua destilada. El glicerol se añadió en un 25 % en peso y el agua en un 10 % en peso del total de mezcla. Los porcentajes se establecieron de acuerdo con la bibliografía. Wojtowicz *et al.* (2009), establece que un 25 % de glicerol es suficiente para alcanzar una gelatinización completa del almidón. Contenidos menores no producen una plastificación completa; mientras que a mayores contenidos se produce una migración del glicerol [230]. Además, Liu *et al.* (2010) adiciona agua a la mezcla para ayudar a la gelatinización y evitar la degradación de los gránulos de almidón [1], [231]. Luego, los materiales se mezclaron para homogenizarlos y se almacenaron en bolsas herméticas de plástico durante 24 horas, para asegurar el ingreso de los plastificantes, agua y glicerol, en los gránulos de almidón [232].

3.3.2. Procesamiento del almidón termoplástico

Antes de la extrusión, la mezcla se agitó nuevamente para garantizar la homogeneidad del material, y para que este se encuentre suelto de manera que sea posible realizar una alimentación regular en el proceso [232]. La mezcla se procesó en una extrusora co-rotante de doble husillo, de relación L/D de 25, de Dupra S.L (Castalla, España) a 20 rpm. Para el estudio se emplearon cinco perfiles diferentes de temperatura, los cuales se variaron en pasos de 20 °C entre cada perfil. Además, se utilizó un perfil que permita verificar el comportamiento del TPS a la temperatura de ebullición del agua (100 °C). La codificación de las muestras y sus perfiles de extrusión se muestra en la Tabla III.9. La boquilla de la extrusora fue una lámina redonda con agujeros de 3.5 mm de diámetro. Después de la extrusión, se obtuvieron filamentos entre 3 y 4.5 mm de diámetro dependiendo el material, los cuales se usaron para las caracterizaciones respectivas. Dado que las propiedades del TPS son influenciadas con las condiciones ambientales, todas las muestras se acondicionaron a 25 °C y 50 ± 5 %HR después de la extrusión y antes de su caracterización [233].

Tabla III.9. Codificación de los materiales estudiados según el perfil de temperaturas de extrusión

Codificación	Perfil de extrusión (°C) (desde la boquilla hasta la alimentación)
T70	70-60-50-40
T90	90-80-70-60
T100	100-90-80-70
T110	110-100-90-80
T130	130-120-110-100
T150	150-140-130-120

3.3.3. Caracterización del almidón termoplástico

3.3.3.1. Caracterización Visual

Para la caracterización visual, se evaluaron el color, la apariencia de la superficie y el diámetro de los filamentos obtenidos. Además, se observaron los materiales en un microscopio óptico Olympus, modelo SZX7 de Olympus Iberia (Barcelona, España) y se fotografiaron con ayuda de una cámara microscópica digital. La apariencia superficial fue evaluada mediante inspección visual de los filamentos. Los diámetros fueron medidos con un calibrador electrónico digital, modelo Pro-Max, de Fowler High Precision (Newton, Massachusetts, USA). Las medidas de color se realizaron en un colorímetro Colorflex-Diff2 458/08 de HunterLab (Reston, VA, USA). La prueba se realizó utilizando el modelo CIEL*a*b* determinando los coeficientes L*, a* y b*. El coeficiente a* muestra la intensidad de los colores verde y rojo, el coeficiente b* muestra la intensidad del color azul y amarillo y el coeficiente L* presenta la oscuridad/luminosidad del color. Para el diámetro y la evaluación del color, se obtuvieron 10 mediciones diferentes para cada muestra. Se reporta la media y la desviación estándar de los valores medidos. Las diferencias significativas se analizaron estadísticamente utilizando un análisis de varianza unidireccional (ANOVA), mediante el software OriginPro 8, con un nivel de confianza del 95 % según la prueba de Tukey para determinar las diferencias significativas entre las formulaciones.

3.3.3.2. Caracterización microestructural

Para la caracterización de la microestructura, los filamentos obtenidos fueron sometidos a un proceso de criofractura. Las superficies criofracturadas de cada muestra se cubrieron con una capa de aleación oro-paladio para permitir la conducción eléctrica con un Sputter Mod Coater Emitech SC7620, Quorum Technologies (East Sussex, UK). Para determinar las imágenes MEB, de la superficie de las muestras, se usó un equipo Phenon SEM de FEI (Eindhoven, The Netherlands), operado con un voltaje de 5 kV.

3.3.3.3. Caracterización mecánica

El ensayo de resistencia a la tracción se realizó en una maquina universal de ensayos Ibertest Elib 30 SAE Ibertest (Madrid, España) de acuerdo con los parámetros de la norma ISO 527 [167], con una celda de carga de 5 kN y a una velocidad de ensayo de 10 mm/min. Se emplearon muestras cilíndricas de 80 ± 1 mm de longitud y diámetro constante, las cuales se cortaron directamente del filamento extruido. El módulo de Young, la resistencia a la tracción y la elongación a la rotura se determinaron directamente del gráfico tensión-deformación. Se ensayaron cinco muestras de cada material, y se reporta el promedio y la desviación estándar de las medidas. Las diferencias significativas fueron analizadas estadísticamente usando los mismos parámetros descritos previamente.

3.3.3.4. Caracterización térmica y termomecánica

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó en un analizador térmico TGA Q500 TA Instruments (Selb, Germany). Las muestras se calentaron desde 35 °C hasta 700 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 30 mL/min. Se determinó la temperatura de inicio de la degradación como la temperatura a la cual los materiales pierden el 5 % de su peso ($T_{5\%}$), y la temperatura de final de la degradación térmica como aquella a la cual los materiales han perdido el 90 % de su peso inicial ($T_{90\%}$). La temperatura de máxima velocidad de degradación (T_{max}) se determinó con el pico de la gráfica de la primera derivada de la curva TGA (DTG).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizó en un equipo Mettler DSC821e (Toledo, España). Las muestras se analizaron mediante un ciclo térmico que consistió en un primer calentamiento desde -50 °C hasta 170 °C, seguido de un enfriamiento hasta -50 °C, y un segundo calentamiento desde -50 °C hasta 170 °C, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min. El ensayo se llevó a cabo bajo una

atmósfera de nitrógeno con un flujo de 30 mL/min. Las temperaturas de transición vítrea (T_g) se evaluaron en la curva del segundo calentamiento.

El análisis térmico mecánico dinámico (DMA o DMTA) se realizó en DMA1 Mettler-Toledo (Schwerzenbach, Suiza). Las muestras utilizadas fueron filamentos de diámetro constante. Se utilizó el modo de un solo cantiléver en el DMTA, con una deformación máxima de 10 μm . Las muestras se expusieron a un barrido de temperatura de -100 hasta 100 $^{\circ}\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y una frecuencia de 1 Hz.

3.3.3.5. Determinación de la absorción de agua

El ensayo de absorción de agua se llevó a cabo de acuerdo a los parámetros establecidos en la norma ISO 62 [234] y se realizó con probetas cilíndricas de 25 ± 1 mm de longitud y diámetro constante. Previo al análisis, las muestras se secaron a 50 $^{\circ}\text{C}$ por 48 h y se pesaron (se determinó entonces W_1). Luego, se colocó cada una de las muestras en un recipiente con 300 ml de agua destilada, a temperatura ambiente. Para construir la curva de absorción de agua con el tiempo, se midió el peso de las muestras cada 15 min durante la primera hora, después cada 30 min hasta las 3 horas de ensayo, luego cada hora hasta las 8 horas de ensayo. En cada medida se sacaron las probetas del agua, se eliminó el agua superficial con papel filtro y se pesaron nuevamente (se determinó entonces W_2). La absorción de agua (c) en cada punto se determinó con la ecuación (III-13). Se ensayaron 3 probetas de cada material y se reporta la media y la desviación estándar. Las diferencias significativas fueron determinadas mediante el análisis ANOVA, usando los mismos parámetros previamente descritos.

$$c = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad \text{(III-13)}$$

3.4. Mezclas de colofonia y derivados para modificar las propiedades del almidón termoplástico

3.4.1. Materiales

Para el estudio, se utilizó almidón de maíz, grado alimenticio, que contenía 27 % de amilosa y fue suministrado por Cargill (Barcelona, España). Como plastificantes, se usaron agua destilada y glicerol. El glicerol (99 % de pureza) se adquirió de Panreac (Barcelona, España). Como aditivos, se utilizaron cinco derivados de resinas de pino. El almidón termoplástico (TPS) se mezcló con 10 % en peso de cada resina estudiada. Las resinas que se utilizaron fueron: resina de colofonia o gum rosin, (etiqueta como GR, punto de reblandecimiento de 76 °C y número ácido 167), que fue adquirida en Sigma-Aldrich (Móstoles, España). Colmodif R-330 (etiqueta como CM, punto de reblandecimiento de 123 °C y número de ácido 252); Lurefor 125 (etiqueta como LF, punto de reblandecimiento de 125 °C y número ácido 11.9) y Residis 455 (etiqueta como RD, punto de reblandecimiento de 74.6 °C y número ácido 157) fueron suministradas por LureSA (Segovia, España). Unik Gum G88 (etiquetada como UG, punto de reblandecimiento de 87 °C y número ácido 7) fue suministrado por United Resins (Figueira da Foz, Portugal).

3.4.2. Métodos

Primero, se preparó TPS usando 65 % de almidón de maíz nativo, 25 % en peso de glicerol y 10 % en peso de agua destilada. Estos componentes se premezclaron manualmente en una bolsa de polietileno sellada herméticamente, 24 horas antes del proceso de extrusión, para garantizar la homogeneidad del material y conducir a la correcta difusión de los plastificantes en el almidón [232]. La mezcla se procesó en una extrusora de doble husillo co-rotativa, de relación L/D de 25 de Dupra SL (Castalla, España), a 20 rpm con un perfil de temperatura de 130, 110, 100, 90, 80 °C (de la boquilla a la tolva) para obtener TPS. Se realizó una segunda extrusión para preparar las formulaciones, agregando cada derivado de resina de pino al TPS preparado previamente. TPS puro también se procesó por segunda vez. En total, se prepararon seis formulaciones y se codificaron como se muestra en la Tabla III.10. Después de la extrusión, los materiales se enfriaron y se granularon. Los pellets fueron acondicionados a 25 °C y 50 ± 5 % HR [233]. Luego, las probetas de ensayo se obtuvieron por moldeo

por inyección en una máquina de moldeo por inyección Sprinter-11, Erinca S.L. (Barcelona, España), con un perfil de temperatura de 130, 110, 100 °C, desde la boquilla hasta la tolva. Previamente a la caracterización, todas las muestras fueron acondicionadas a 25 °C y 50 ± 5 % HR [233].

Tabla III.10. Descripción y codificación de las formulaciones de almidón termoplástico y resinas de colofonia estudias

Codificación	Tipo de resina mezclada	Nombre comercial de la resina	Contenido de TPS (% m/m)	Contenido de resina (% m/m)
TPS	-	-	100	0
TPS-GR	Colofonia o gum rosin	Gum rosin	90	10
TPS-CM	Colofonia modificada con anhídrido maléico	Colmodif R-330	90	10
TPS-LF	Éster de pentaeritritol de colofonia	Lurefor 125	90	10
TPS-RD	Resina dismutada de colofonia (ácido dehidroabiético)	Residis 455	90	10
TPS-UG	Éster de glicerol de colofonia (grado alimenticio)	Unik Gum G88	90	10

3.4.3. Caracterización mecánica

La prueba de resistencia a la tracción se realizó de acuerdo con norma internacional ISO 527 [167], en una máquina de universal de ensayos de Ibertest ELIB-50-W (Madrid, España), con una celda de carga de 5 kN y una velocidad de prueba de 100 mm/min. Se caracterizaron cinco probetas para cada formulación y se reportó la media y la desviación estándar de los valores. Se determinó el alargamiento a la rotura, la resistencia a la tracción y el módulo de Young. Además, para calcular la tenacidad de los materiales, se analizó el área bajo la curva típica tensión-deformación utilizando las curvas de caracterización mecánica [233]. El área se calculó utilizando el software OriginPro2015 de OriginLab (Northampton, MA, EE. UU.). La dureza Shore D de todas las formulaciones fue medida mediante un durómetro modelo 673-D de Instrument J.Bot, S.A. (Barcelona, España), sobre muestras de 4 mm de espesor, conforme a los lineamientos de la norma ISO 868 [173]. Se tomaron 20 medidas en posiciones aleatorias y se reportó la media y la desviación estándar. Las diferencias significativas en los parámetros mecánicos se evaluaron con un nivel de confianza del 95 % según la prueba de Tukey mediante un análisis de varianza unidireccional (ANOVA).

3.4.4. Caracterización térmica

Par la caracterización térmica se realizó el ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un equipo Mettler DSC821e (Toledo, España), usando un ciclo térmico que consistió en un primer calentamiento de -50 a 160 °C, seguido de un ciclo de enfriamiento de 160 a -50 °C y un segundo calentamiento de -50 a 200 °C. La velocidad de calentamiento para todos los ciclos fue de 10 °C/min y la prueba se realizó bajo una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 30 ml/min. La temperatura de transición vítrea (T_g) se evaluó en el segundo calentamiento de la curva DSC.

Además, se realizaron ensayos mediante un análisis termogravimétrico en un TGA PT1000 de Linseis (Selb, Alemania). El calentamiento se realizó de 30 a 700 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en una atmósfera de nitrógeno con una velocidad de flujo de 30 ml/min. La temperatura de inicio de degradación ($T_{5\%}$) se determinó al 5 % de la pérdida de masa. La temperatura de degradación final ($T_{95\%}$) se evaluó al 95 % de la pérdida de masa. La temperatura de la tasa máxima de degradación (T_{max}) se determinó en el pico de la primera derivada de la curva TGA (DTG).

3.4.5. Caracterización microestructural

Para la caracterización microestructural se usó la técnica de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), para examinar las interacciones químicas entre TPS, GR y derivados de colofonia (CM, LF, RD y UG). El análisis se realizó en un equipo Perkin Elmer Spectrum BX (sistema FTIR) junto con un ATR Pike MIRacle™ (Beaconsfield, Reino Unido). Todas las formulaciones, así como TPS puro y las resinas crudas se evaluaron dentro del rango de 4000–700 cm^{-1} con una resolución de 16 cm^{-1} y 20 escaneos.

Además se usó microscopía electrónica de barrido (MEB), realizada a la superficie criofracturada de cada muestra. Este análisis se llevó a cabo en un equipo Phenon SEM de FEI (Eindhoven, Países Bajos), con un voltaje de 5 kV. Antes del análisis, las muestras se recubrieron con una capa de aleación de oro y paladio en un Sputter Mod Coater Emitech SC7620, Quorum Technologies (East Sussex, Reino Unido), para hacer que la superficie de la muestra fuera conductora.

3.4.6. Caracterización del color

Los parámetros de color del espacio de color CIE $L^*a^*b^*$, así como el índice de amarillamiento (YI), se evaluaron utilizando un colorímetro Colorflex-Diff2 458/08 de HunterLab (Reston, VA, EE. UU.). Se midieron cinco puntos diferentes en posiciones aleatorias sobre la superficie de cinco muestras diferentes de cada formulación y se reportan los valores promedios de YI, L^* , a^* y b^* y su desviación estándar. Además, las diferencias de color totales (ΔE) se calcularon con la ecuación (III-12), utilizando TPS como blanco o referencia [235]. Las diferencias significativas en el parámetro de color se determinaron a un nivel de confianza del 95 % con una prueba ANOVA bajo las condiciones especificadas previamente.

3.5. Efecto de la colofonia y sus derivados en las propiedades de un almidón termoplástico comercial

3.5.1. Materiales

Para el estudio se utilizó un almidón termoplástico comercial del tipo Mater-Bi NF 866 (en adelante denominado Mater-Bi), el cual está basado en almidón termoplástico (TPS) mezclado con poliésteres aromáticos alifáticos del tipo poli (butilén adipato co-tereftalato) (PBAT) y poliε-caprolactona (PCL). Este material fue proporcionado por Novamont SPA (Novara, Italia). Como aditivos, se usaron tres derivados de resinas de pino: gum rosin (denominado GR), suministrado por Sigma-Aldrich (Mostoles, España); resina Lurefor 125 (denominado LF, con punto de reblandecimiento de 125 °C y número ácido 11.9), suministrado por LureSA (Segovia, España); y resina Unik Tack P100 (denominado UT punto de reblandecimiento de 90 °C y número ácido 15), que fue suministrado por United Resins (Figueira da Foz, Portugal).

3.5.2. Preparación de las formulaciones de la resina Mater-Bi

Los contenidos de resina añadida a la matriz de Mater-Bi fueron de 5, 10 y 15 % en peso, por lo que se obtuvieron 10 formulaciones de estudio, como se muestra en la Tabla III.11. Inicialmente, todos los materiales fueron secados a 50 °C por 24 h en una estufa con circulación de aire. Luego, las formulaciones fueron premezcladas en un contenedor de plástico para homogeneizar la mezcla. Finalmente, para procesar los materiales, se siguió el procedimiento: (1) extrusión de cada una de las formulaciones, (2) molienda del fideo de extrusión para obtener pellets y (3) moldeo por inyección para obtener las probetas para su caracterización.

Todos los materiales fueron procesados en una extrusora de doble tornillo de Dupra S.L. (Castalla, España), con un perfil de temperatura de: 160, 150, 140 y 100 °C (desde la boquilla hasta la tolva), a 50 rpm. Para obtener las probetas de ensayo por moldeo por inyección se usó una inyectora modelo Sprinter-11 de Erinca S.L. (Barcelona, España).

Tabla III.11 Formulaciones preparadas para el estudio, contenido y tipo de resina en cada una y sus temperaturas de inyección

Formulación	Contenido de resina en cada formulación (m/m)	Perfil de temperaturas para la inyección (de boquilla a tolva) (°C)
Mater-Bi	0	165, 160, 160
MaterBi-5LF	5	165, 160, 160
MaterBi-10LF	10	150, 150, 145
MaterBi-15LF	15	145, 140, 135
MaterBi-5UT	5	150, 145, 140
MaterBi-10UT	10	150, 145, 140
MaterBi-15UT	15	120, 115, 105
MaterBi-5GR	5	130, 125, 115
MaterBi-10GR	10	117, 112, 100
MaterBi-15GR	15	117, 117, 105

Los parámetros del proceso de moldeo por inyección fueron variados para cada formulación mediante la práctica de prueba y error hasta que se obtengan probetas inyectadas de buena calidad. Por lo tanto, el perfil de temperaturas varió considerablemente en cada grupo de formulaciones dependiendo el tipo de resina y la concentración utilizada, como se detalla en la Tabla III.11. Las probetas que se obtuvieron fueron probetas estándar del tipo rectangular (80 x 10 x 4 mm³) y probetas para ensayos de tracción estándar tipo halterio "1BA" (longitud \geq 75 mm, ancho de 10 mm y espesor \geq 2 mm) de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 527 [165].

Dado que los materiales que contienen almidón son sensibles al agua y se ha observado que el desempeño de los materiales basados en TPS están influenciados por la humedad (por ejemplo, su propiedades mecánicas [236] y térmicas [237]), todas las muestras fueron acondicionadas por 24 h a 25 \pm 1 °C y 50 \pm 5 % HR, previo a su caracterización.

3.5.3. Caracterización por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier con reflectancia total atenuada

Todos los materiales formulados en el estudio, así como las materias primas iniciales (resinas de pino y Mater-Bi) fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), usando para ello un equipo FTIR de Perkin Elmer Spectrum BX, con un rango de 4000-650 cm⁻¹, con una resolución de 4 cm⁻¹ y 32 escaneos. El FTIR de las resinas fue obtenido usando el

método de pastillas de KBr, hechas mediante la mezcla de resinas y polvo de KBr. Los espectros se obtuvieron en modo transmitancia.

3.5.4. Caracterización mecánica

Las propiedades de tracción y flexión de las formulaciones basadas en Mater-Bi y resinas fueron evaluadas en una máquina universal de ensayos Ibertest Elib 30 de SAE Ibertest (Madrid, España) a temperatura ambiente, de acuerdo con la ISO 527 [167] e ISO 178 [169] respectivamente. Las pruebas fueron realizadas con una celda de carga de 5 kN y una velocidad de ensayo de 10 mm/min. Se ensayaron cinco muestras de cada formulación para cada una de mediciones de resistencia a la tracción y resistencia a flexión. Adicionalmente, para analizar la tenacidad de los materiales se calculó el área bajo la curva típica de tensión-deformación y el aumento de la tenacidad con respecto al Mater-Bi fue calculado. Para cada muestra, se escogió una curva promedio representativa del comportamiento frente al ensayo de tracción. El área bajo la curva se calculó usando el programa OriginPro2015.

La resistencia al impacto Charpy fue medida por el método de caída de péndulo sobre probetas con muesca, en una máquina de Metrotec S.A. (San Sebastián, España), usando un péndulo de 1 J bajo los lineamientos de la norma ISO 179 [180]. La geometría de las muescas fue del tipo A, con un radio de fondo de 0.25 ± 0.05 mm, el ancho de 8.0 ± 0.2 , y una muesca de ángulo de $45^\circ \pm 1^\circ$. Se analizaron cinco probetas de cada formulación y se reportó el promedio y la desviación estándar. La dureza shore D de las muestras se estudió sobre probetas de 4 mm de espesor. Fue medida en un durómetro Modelo 673-D de Instrument J.Bot, S.A. (Barcelona, España), bajo la ISO 868 [173]. Se realizaron 20 mediciones de cada formulación y se reportó el valor promedio y la desviación estándar.

El análisis estadístico de las propiedades mecánicas se realizó mediante el cómputo de las diferencias estadísticas significativas, calculado mediante con el software OriginPro2015. Se llevó a cabo un análisis de varianza ANOVA unidireccional y se registraron las diferencias significativas entre formulaciones con un nivel de confianza del 95 % de acuerdo con la prueba de Tukey.

3.5.5. Caracterización de la microestructura

La microestructura de los materiales formulados y de la matriz Mater-Bi fue estudiada mediante microscopías electrónicas de barrido (MEB) de la superficie fracturada por impacto (muestras obtenidas después del ensayo de impacto Charpy). Se usó un equipo

Phenon SEM de FEI (Eindhoven, Países Bajos) con un voltaje de 5 kV a una distancia de trabajo de 1000x y 5000x de 241 y 48 μm , respectivamente. Previamente, las muestras se recubrieron con aleación de oro-paladio para hacer su superficie conductiva, en un Sutter Mod Coater Emitech SC7620, Quorum Technologies (East Sussex, Reino Unido).

3.5.6. Caracterización de las propiedades térmicas y termomecánicas

Para la caracterización de las propiedades térmica, se llevaron a cabo ensayos de DSC en un calorímetro DSC 2000 TA Instruments (New Castle) bajo atmósfera de nitrógeno (30 mL/min). Las muestras se sometieron a un ciclo térmico que consistió en una primera etapa de calentamiento de -60 a 190 °C, para remover la historia térmica; seguido por un proceso de enfriamiento hasta -60 °C y posterior calentamiento nuevamente a 190 °C. Todos los ciclos se hicieron a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El grado de cristalinidad (X_c) de los materiales formulados fue evaluado de acuerdo con la ecuación (III-3), y considerando que el PBAT era la fracción polimérica más abundante en la matriz de Mater-Bi, con un 70 % en peso.

En este caso, ΔH_m^0 , la entalpía de fusión teórica de un material puramente cristalino, calculada para el PBAT fue considerada en 114 J/g [59].

El análisis de termogravimetría (TGA) fue llevado a cabo en el analizador termogravimétrico de TA Instruments TGA Q500 (New Castle, Reino Unido). Las muestras fueron calentadas bajo un modo dinámico de TGA desde 55 hasta 700 °C a 10 °C/min bajo atmósfera de nitrógeno (velocidad de flujo 30 mL/min). Las temperaturas de inicio de degradación ($T_{5\%}$) se determinaron a 5 % de pérdida de masa, mientras temperaturas de velocidad máxima de descomposición (T_{max}) fue calculadas en el pico de la gráfica de la primera derivada de las curvas de TGA (DTG).

La temperatura de deflexión térmica (HDT) se determinó utilizando una estación VICAT/HDT Deflex 687-A-2, de Metrotec SA (San Sebastián, España) de acuerdo con la ISO 75 (método A) [228] aplicando una fuerza de 1.8 MPa con una velocidad de calentamiento de 120 °C/h.

Finalmente, el análisis dinámico mecánico térmico en modo de torsión se realizó en muestras rectangulares con medidas de 40 x 10 x 4 mm³, en un reómetro oscilatorio AR G2 de TA Instruments (New Castle, Reino Unido) equipado con un sistema de sujeción especial para muestras sólidas. La temperatura de la prueba fue desde -50 hasta 110 °C a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min a una frecuencia de 1 Hz y 0.1 % de deformación máxima.

3.5.7. Desintegración bajo condiciones de compostaje

El ensayo de desintegración bajo condiciones de compostaje se realizó de acuerdo a la norma ISO-20200 [238]. El residuo sólido seco se preparó mediante una mezcla de 10 % compost comercial (Mantillo, España), 30 % comida de conejo, 10 % almidón, 5 % azúcar, 1 % urea, 4 % aceite de maíz y 40 % serrín. El residuo sólido se mezcló con agua en una relación 45:55 y se colocó en reactores de plástico (recipientes perforados conforme indica la norma). Se sometieron al ensayo tanto de los materiales de partida (Mater-Bi y las resinas LF, GR y UT) como de las formulaciones de estudio obtenidas (Mater-Bi-LF, Mater-Bi-GR y Mater-Bi-UT, al 5, 10 y 15 % de resinas, respectivamente). Como muestras de ensayo se utilizaron fragmentos de dimensiones 10 x 10 mm (con un espesor de 0.4 mm en las formulaciones con Mater-Bi y 1 mm en las resinas puras).

Cada uno de los fragmentos se pesaron inicialmente y se colocaron en mallas de hilo, que permitían el acceso de microorganismos y humedad, para facilitar su remoción después del tratamiento [18], [239]. Las muestras se enterraron a 5 cm de profundidad en el residuo sólido húmedo en el reactor plástico y se incubaron en condiciones aerobias (58 ± 2 °C) en una estufa con circulación de aire. Para garantizar las condiciones aerobias y la humedad relativa en el reactor el compost se mezclaba suavemente y se añadía agua de forma periódica [238], [240]–[242]. Las muestras del reactor de desintegración se recuperaron en los días de incubación: 1, 4, 7, 11, 14, 21, 42, 90, 135 y 180.

Después de ser desenterradas, las muestras se tamizaron separadamente usando tamices de 10, 5 y 2 mm, consecutivamente. Las fracciones de muestra recogidas en cada fase de tamizado se reagruparon, se lavaron con agua destilada para eliminar los restos de compost y se secaron en un horno a 40 °C por 48 h, después de lo cual se pesaron. Se tomaron fotografías de las muestras recuperadas con lo que se realizó un análisis cualitativo mediante una evaluación visual. Para el análisis cuantitativo, se calculó el grado de desintegración (D) con la ecuación (III-14), en cada uno de los días de incubación indicados. Se consideró como desintegrado al material que atravesó el tamiz de 2 mm [238].

$$D = \frac{m_i - m_r}{m_i} \times 100 \quad \text{(III-14)}$$

Donde:

m_i es la masa seca inicial del material de ensayo;

m_r es la masa seca del material de ensayo residual recuperado del tamizado (retenido en el tamiz de 2 mm) [238]

3.6. Estudio microestructural de mezclas de colofonia y sus derivados con un almidón termoplástico comercial

3.6.1. Materiales

Para el estudio de este capítulo se utilizó almidón termoplástico (TPS) comercial del tipo Mater-Bi, basado en almidón plastificado y poliésteres alifáticos aromáticos (PBAT y PCL). Este material se comercializa bajo el nombre de Mater-Bi® NF 866 y fue provisto por Novamont SPA (Novara, Italia). Como aditivos, se utilizaron los mismo compuestos descritos en el capítulo III.3.5 y estudiados en el capítulo IV.5, es decir gum rosin o colofonia (en adelante etiquetada como GR), provisto por Sigma-Aldrich (Mostoles, España), y dos ésteres de pentaeritritol de colofonia: la resina Unik Tack P100, de punto de reblandecimiento de 96 °C y número ácido 15 (en adelante etiquetada como UT), provista por United Resins (Figueira da Foz, Portugal) y la resina Lurefor 125, punto de reblandecimiento de 125 °C y número ácido de 11.9 (en adelante etiquetada como LF), provista por LureSA (Segovia, España). LF y UT difieren en el número ácido, lo que denota que el número de grupos funcionales en la estructura químicamente modificada es mayor en LF que en UT [145], [243], [244].

3.6.2. Preparación de muestras

Todos los materiales se secaron a 50 °C durante 24 h en una estufa con circulación de aire antes de ser procesados. Luego, el Mater-Bi se mezcló con 15 % en peso de la resina de pino y los dos derivados de colofonia, en una extrusora de doble husillo de Dupra SL (Castalla, España), utilizando un perfil de temperatura de 160, 150, 140, 100 °C (desde la boquilla a tolva) a 50 rpm. Luego, las mezclas obtenidas se molieron en gránulos tipo pellet para ser procesados por moldeo por inyección en una inyectora Sprinter-11 de Erinca S.L. (Barcelona, España). El perfil de temperatura de inyección se estableció en base al trabajo previo, reportados en los capítulos III.3.5 y IV.5. Es decir, desde el troquel hasta la tolva, las temperaturas para la matriz Mater-Bi fueron 165, 160, 160 °C; para la mezcla de Mater-Bi y 15 % en peso de resina de colofonia o gum rosin (etiqueta como MB-GR), las temperaturas fueron 117, 117, 105 °C. Para las formulaciones con 15 % en peso de los derivados de resina de colofonia (LF y UT), etiquetados como MB-LF y MB-UT, respectivamente, el perfil fue 145, 140, 135 °C para

MB-LF y 120, 115, 105 °C para MB-UT [233]. Las muestras obtenidas fueron muestras rectangulares estándar (80 × 10 × 4 mm³).

3.6.3. Condiciones experimentales

3.6.3.1. Microscopía electrónica de barrido

La microestructura de las diferentes formulaciones fue observada mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo FESEM, usando un microscopio Ultra 55 de Zeiss a 1 kV. Las muestras de espesor 1 μm se obtuvieron por ultramicrotomía a condiciones ambientales. Las muestras se obtuvieron de la parte central de las probetas previamente inyectadas. Mediante esta técnica, fue posible obtener superficies suficientemente lisas y planas para su observación por FESEM y AFM a la vez que se consiguió revelar adecuadamente la microestructura del material.

3.6.3.2. Microscopía de fuerzas atómicas con propiedades nanomecánicas, AFM-QNM

Para el ensayo de microscopía de fuerzas atómicas se utilizó un AFM modelo Nanoscope II de Veeco National Instrument (Santa Barbara, California, USA) en modo de golpe de fuerza máxima (peak force tapping mode) por medidas nanométricas cuantitativas (quantitative nanomechanical measurement), QNM [245], [246]. Mediante este análisis se obtuvo el mapa topográfico, la deformación, la rigidez y la adhesión de cada área de los diferentes materiales estudiados [247]. Se utilizó un cantiléver de antimonio (n) dopado con Si de 5 N/m y con un coeficiente de Poisson de 0.48. El radio de la punta se determinó en 20 nm mediante calibración llevada a cabo en una muestra patrón de poliestireno a 5 nm, la misma profundidad que se realizó el contacto con la muestra durante el ensayo. La calibración de la función de área se hizo antes y después del ensayo, para certificar que no hubo desgaste durante todo el procedimiento de ensayo. El módulo elástico fue calculado por el modelo DMT (Derjagin, Muller, Toropov) [248] que tiene en cuenta el componente adhesivo del contacto [245].

IV. Resultados y Discusión

1. Incorporación de un derivado de colofonia como aditivo natural para incrementar la viscosidad en plastisoles basados en PVC

1.1. Estudio de la viscosidad dinámica

Las viscosidades dinámicas de formulaciones de plastisol se muestran en la Figura IV.1-a y se puede ver que a medida que se incrementó la cantidad de TEGR, la viscosidad de las formulaciones de plastisol incrementó y, por lo tanto, la movilidad de las cadenas de PVC plastificado (PVC-ELO) disminuyó. Estos resultados confirmaron la efectividad de los derivados de la colofonia como un agente de incremento de viscosidad natural para PVC plastificado. En este sentido, los valores de viscosidad de las formulaciones de plastisol alcanzan un valor constante entre 250-500 s⁻¹ velocidad de corte (Figura IV.1-a) y, por lo tanto, la variación de los valores de viscosidad a 500 s⁻¹ contra la cantidad de ELO, TEGR o mezcla de ELO/TEGR se grafican en la Figura IV.1-b

En esta figura (Figura IV.1), se observa el incremento en la viscosidad a 500 s⁻¹ en el siguiente orden: PVC-TEGR50, PVC-ELO50, PVC-ELO40-TEGR10, PVC-ELO30-TEGR20, PVC-ELO20-TEGR30 y finalmente PVC-ELO10-TEGR40. Estos resultados muestran que la combinación de los dos aditivos TEGR y ELO, produjo una mayor resistencia a la fluencia de los plastisoles comparados con las formulaciones con solo un aditivo (PVC-ELO50 y PVC-TEGR50). A medida que la cantidad de TEGR incrementó desde 0 phr a 30 phr, la viscosidad mostró un comportamiento de incremento lineal (Figura IV.1-b). Por otro lado, con 40 phr de TEGR, la mezcla PVC-ELO10-TEGR40 mostró un marcado incremento no lineal. Finalmente, en la formulación con 50 phr de TEGR, la viscosidad mostró una inflexión aguda, indicativo de una inversión de fase. Se ha sugerido que la viscosidad de los plastisoles contra la cantidad de aditivo debería ser lineal cuando los componentes son completamente miscibles, mientras que el fenómeno de la inversión de fase es indicativo de inmiscibilidad [249]. En nuestro caso, la inversión de fase tiene lugar solo en la ausencia de ELO en la formulación de PVC-TEGR50, mientras que la viscosidad de los plastisoles que contienen ELO o mezcla de ELO/TEGR mostraron un comportamiento lineal hasta 30 phr de TEGR. Por lo tanto, esto sugiere que el PVC muestra buena miscibilidad con ELO y mezclas de ELO/TEGR hasta 30 phr de TEGR.

Por otro lado, se seleccionó las condiciones de procesamiento de resina de PVC con base en estudios previos en los que se analizaron las condiciones óptimas de curado isotérmico en el rango de temperatura comprendido entre 160 °C y 220 °C para PVC plastificado con ELO, y se observó que el plastisol se curó en el rango de 200 °C y 220

°C, con tiempos de curado más largos (12 min) o tiempos de curado más bajos (8 min), respectivamente, ofreciendo una respuesta mecánica óptima [224]. Así, se obtuvieron con éxito seis formulaciones de PVC plastificado agregadas con 50 phr de ELO, TEGR o una mezcla de ELO/TEGR.

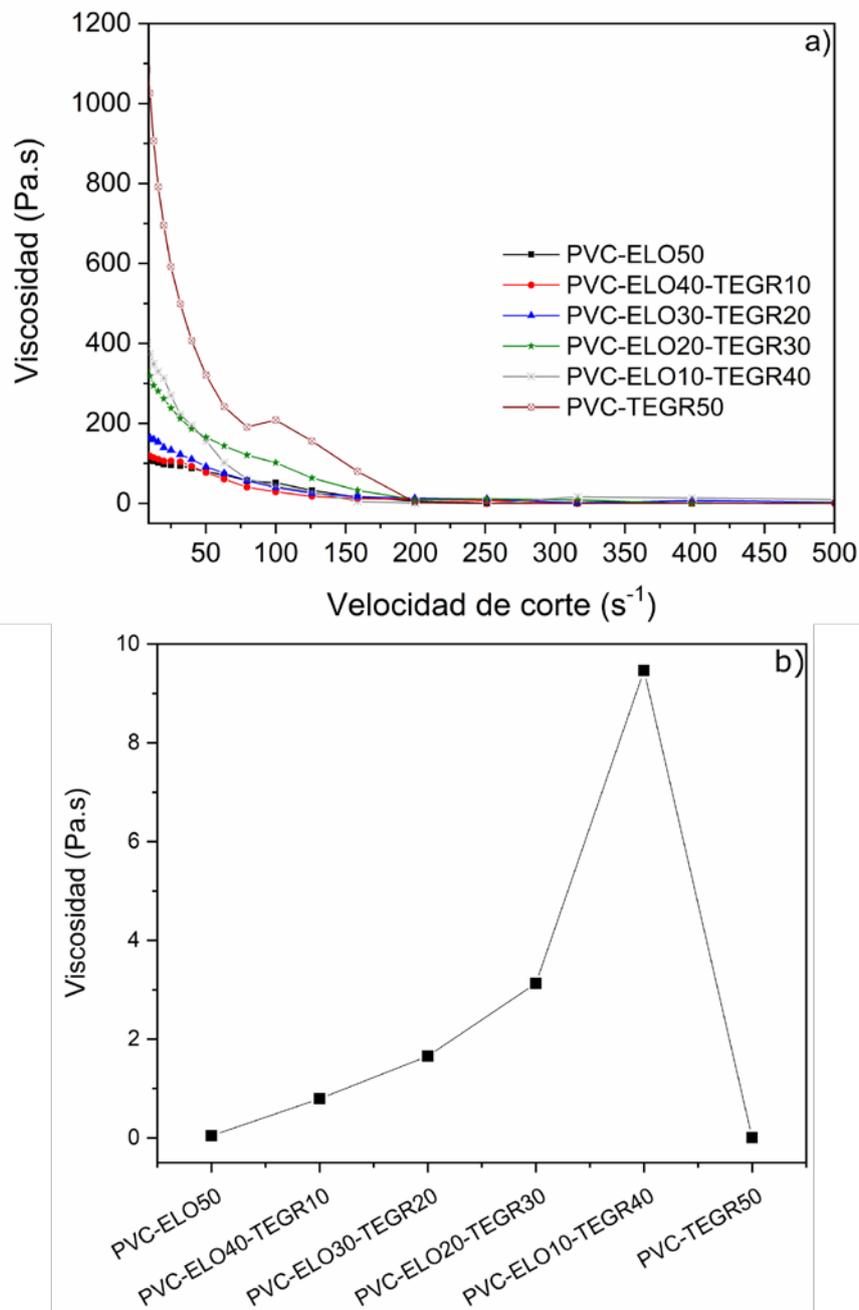


Figura IV.1. a) Viscosidad dinámica de las formulaciones de plastisol, b) Efecto de la variación de la composición de la mezcla ELO/TEGR sobre la viscosidad determinada a 500 s⁻¹ de velocidad de corte

1.2. Estudio de las propiedades ópticas

Los aspectos visuales de las muestras se muestran en la Figura IV.2, mientras que los espectros de absorción de plastisoles se muestran en la Figura IV.3. El plastisol de control, PVC-ELO50, mostró una alta transmisión en la región visible de los espectros (400-700 nm) y la transmisión más alta en la región de espectros UV-A entre 350 y 475 nm. Mientras que, la adición de 50 phr de TEGR produjo un material completamente opaco, el cual no pudo ser medido (PVC-TEGR50) y se observó una reducción significativa de la transmisión de la luz de los plastisoles en la región visible de los espectros con la adición de 40 phr TEGR. Por lo tanto, se observa que el TEGR redujo la transparencia de los plastisoles. De hecho, esto resulta en una reducción de la transparencia de los materiales mediante el incremento de la cantidad de TEGR. Los materiales de PVC presentaron la siguiente reducción en la transparencia: PVC-ELO30-TEGR20 ($A_{600}/\text{mm} = 1.14 \pm 0.03$); PVC-ELO20-TEGR30 ($A_{600}/\text{mm} = 1.18 \pm 0.02$); PVC-ELO40-TEGR10 ($A_{600}/\text{mm} = 1.55 \pm 0.04$); PVC-ELO50 ($A_{600}/\text{mm} = 1.77 \pm 0.07$); PVC-ELO10-TEGR40 ($A_{600}/\text{mm} = 3.29 \pm 0.09$) y finalmente PVC-TEGR50, el cual no mostró ninguna transparencia, como se había comentado anteriormente.

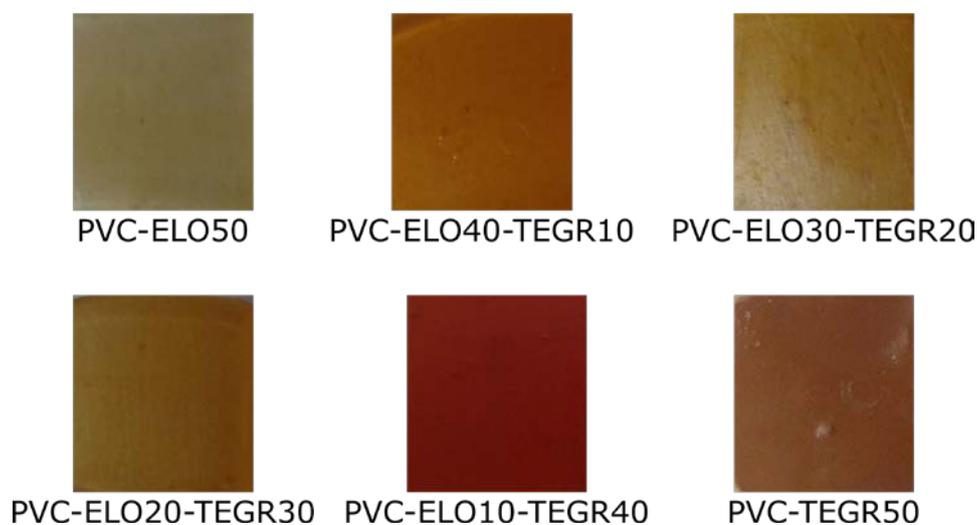


Figura IV.2. Aspecto visual de las formulaciones obtenidas

A pesar de que los dos aditivos ELO y TEGR, mostraron un efecto de bloqueo UV, se observó que las muestras de TEGR añadidas bloquearon toda la región de espectros UV (250-400 nm), sugiriendo que el TEGR proporciona propiedades interesantes en términos de rendimiento de barrera a la radiación UV. Mientras tanto, en el caso de PVC-ELO50, existe una región de espectros UV-A, entre aproximadamente 365-400 nm, la cual no es completamente bloqueada. Las mezclas PVC-ELO30-TEGR20 y PVC-ELO20-TEGR30 mostraron los mejores resultados en términos de propiedades de barrera para radiación UV, mientras mantienen una buena transparencia. Este resultado

podría ser muy interesante, por ejemplo, para el uso de estas formulaciones de plastisol en aplicaciones para películas de acolchado en agricultura (*mulch films*), ya que se espera que una reducción significativa de los rayos UV a través de las películas de plastisol reduzca las reacciones de foto oxidación no deseadas en los pigmentos vegetales [226].

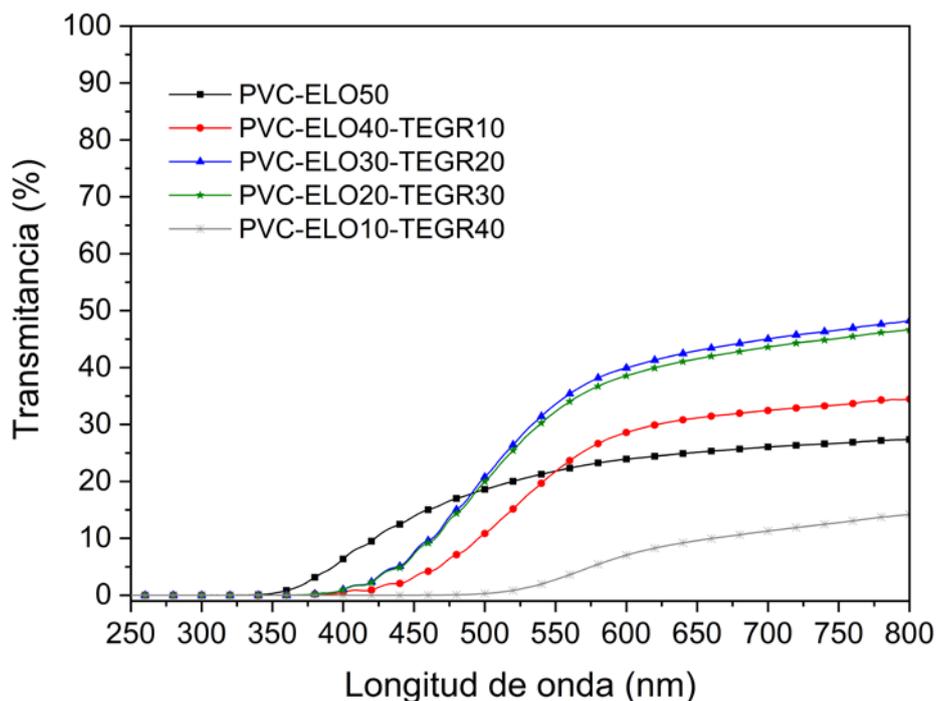


Figura IV.3. Espectros UV-VIS de las formulaciones obtenidas

1.3. Determinación de las propiedades colorimétricas

Es bien conocido que en los plastisoles, el PVC sufre degradación térmica debido al uso de altas temperaturas de curado y/o largos tiempos de curado. Si la degradación térmica ocurre, producirá algunos cambios de color del material mostrando un color marrón/naranja [224], [250]–[253]. Por lo tanto, las técnicas de colorimetría han mostrado su efectividad para determinar la temperatura apropiada y rangos de tiempo para obtener plastisoles curados óptimos mediante el establecimiento de una relación entre el color de la superficie de plastisoles curados y su rendimiento general [224]. La Figura IV.4 muestra los parámetros de color CIELab obtenidos para formulaciones PVC plastificadas. PVC-ELO50 mostró el valor más alto de L debido al alto brillo mostrado para esta formulación (Figura IV.4-a), lo cual es un valor típico de un curado óptimo de PVC-ELO [224]. La adición de TEGR afectó significativamente al brillo del plastisol, al

reducir los valores de L^* mostrando el brillo más bajo para la formulación de PVC-TEGR50, de acuerdo con las mediciones de transparencia. El PVC-ELO50 mostró el típico tono ámbar de PVC plastificado con aceites epoxidados, ya que estos plastificantes presentan un color amarillento [224], [250], [254], mostrando valores positivos de a^* y b^* . Este color amarillento y la alta transparencia son indicativos de buena absorción del plastificante con la formación de una matriz homogénea y consecuentemente, la incorporación del color natural del plastificante proveniente de ácidos grasos epoxidado [224], [250]. En el caso de PVC-TEGR50 se observó un tono rojo claro con valores altos de la coordenada a^* y una tendencia a una gran cantidad de color amarillo con respecto a la coordenada b^* . Aunque este plastisol muestra un color marrón/naranja (Figura IV.3-a), no parece ser degradado térmicamente ya que el plastisol degradado todavía muestra una alta transparencia [224]. Por lo tanto, el incremento de la cantidad de TEGR en formulaciones PVC-ELO resultó en un incremento de los valores de a^* , los cuales tienden a un color magenta (Figura IV.4-b), mientras que la coordenada b^* (Figura IV.4-b) no mostró una tendencia clara, probablemente debido al hecho de que su incremento está más influenciado por el ELO. De hecho, el color amarillento intenso ha sido sugerido como representativo de condiciones de curado efectivas de PVC-ELO con un consecuente incremento en la coordenada b^* , mientras la coordenada a^* permanece casi constante [224]. De este modo, el incremento de la coordenada a^* está directamente relacionada a la adición de TEGR, ya que se visualiza claramente la tonalidad enrojecida de las formulaciones de plastisol con TEGR (Figura IV.3). Sin embargo, variando la proporción de ELO, incluyendo TEGR en formulaciones de plastisol, cambiará inevitablemente la coordenada b^* , influenciada por ambos aditivos, que conduce a valores no uniformes y sin una tendencia definida.

Por esta razón, el índice de amarillamiento fue medido, para determinar los cambios de amarillamiento de los materiales debido a la adición de TEGR. Los valores de YI incrementaron en todos los casos, sugiriendo el efecto de sinergia producido por la mezcla de ELO-TEGR como aditivo. Los cambios en el índice de amarillamiento (ΔYI) con respecto a la muestra control (formulación PVC-ELO50) debido a la adición de TEGR se muestran en la Figura IV.4-c. Cabe destacar que la combinación de ELO en 30 phr y TEGR en 20 phr (PVC-ELO30-TEGR20) produjo la mejor sinergia que condujo a un material que redujo el tono rojo de TEGR y el tono amarillo de ELO, mientras seguía mostrando el brillo.

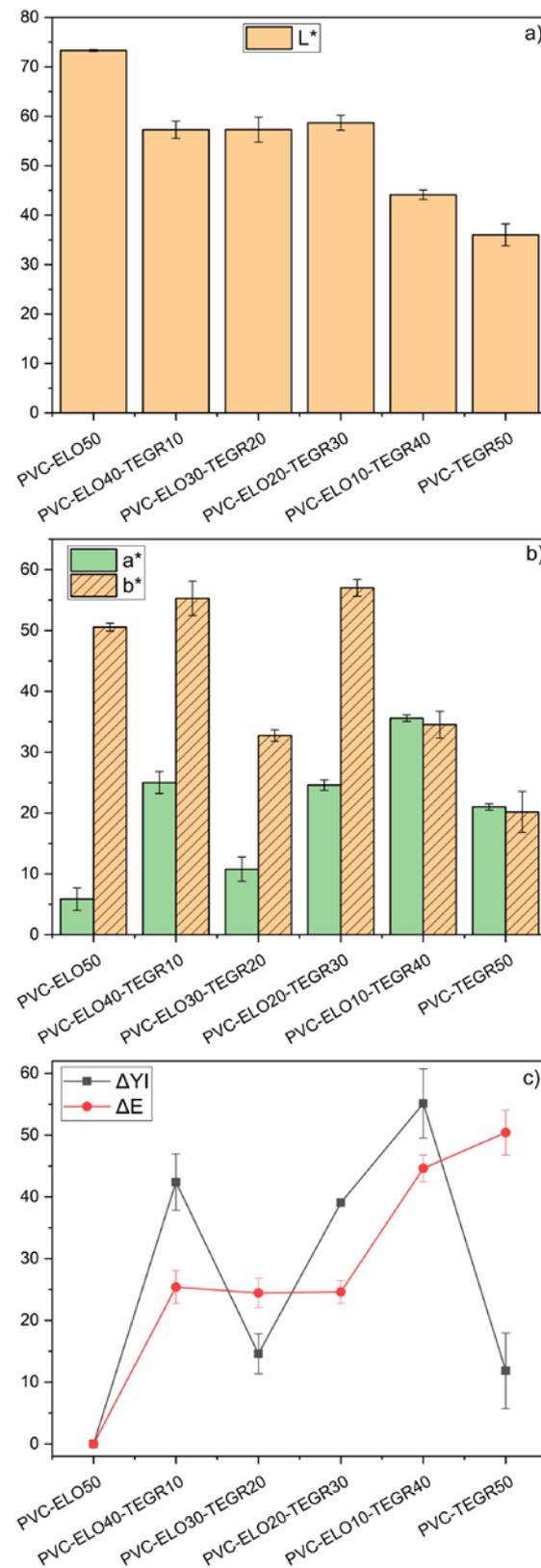


Figura IV.4. Parámetros colorimétricos del espacio CIEL*a*b* de formulaciones de PVC: a) Valores de luminosidad (L*), b) coordenadas a* y b* d) y diferencias totales de color (ΔE) y cambios en el índice de amarillamiento (ΔYI)

Adicionalmente, se calcularon las diferencias de color total y todos los plastisoles PVC-ELO-TEGR mostraron diferencias significativas con la formulación de control (PVC-ELO50) (Figura IV.4-c) No se observaron diferencias significativas entre los plastisoles con TEGR entre 10 phr y 30 phr: PVC-ELO40-TEGR10 ($\Delta E = 25.4 \pm 2.7$); PVC-ELO30-TEGR20 ($\Delta E = 24.5 \pm 2.4$) y PVC-ELO20-TEGR30 ($\Delta E = 24.6 \pm 1.8$). Sin embargo, a medida que incrementa la cantidad de TEGR a 40 phr las diferencias de color totales incrementaron sustancialmente (PVC-ELO10-TEGR40, $\Delta E = 44.6 \pm 2.1$) y finalmente PVC-TEGR50 mostró los mayores valores de diferencias de color total ($\Delta E = 0.50.4 \pm 3.6$), duplicando los valores obtenidos por los plastisoles de PVC-ELO-TEGR que contienen entre 10 y 30 phr de TEGR.

1.4. Espectroscopía infrarroja de transformadas de Fourier

En la Figura IV.5 se muestran los espectros de FTIR de todas las formulaciones. Se observaron los picos típicos que corresponden al PVC plastificado, como la deformación de los grupos -OH a 3375 cm^{-1} [255], la vibración de los grupos C-H entre $2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ [255], [256] el grupo carbonilo alrededor de 1700 cm^{-1} [256], la deformación de los grupos CH_2 a 1335 cm^{-1} y la deformación angular fuera del plano del (CH) a 1255 cm^{-1} [255]. El grupo carbonilo del ELO fue desplazado de 1738 cm^{-1} en PVC-ELO50 a 1726 cm^{-1} en PVC-TERG50, debido a la presencia de la banda de carbonilo de la colofonia, mientras mostró valores intermedios de 1731 cm^{-1} para PVC-ELO20-TEGR30, lo que refiere a una buena interacción entre los tres componentes. La intensidad de la banda a 1460 cm^{-1} incrementó con el contenido de TEGR debido a las vibraciones de estiramiento del enlace --C=C de los anillos aromáticos de TEGR [257]. La vibración característica del estiramiento de la fracción de epóxido del ELO (C-O-C) apareció aproximadamente a 833 cm^{-1} en el plastisol de PVC-ELO [258], [259], mientras que su intensidad fue gradualmente reducida y cambiada a menores longitudes de onda con el incremento del contenido TEGR. La atenuación de esta banda ha sido relacionada con la reacción de apertura de anillo de los grupos epóxidos cuando se usa aceites epoxidados como plastificantes del PVC [250], sugiriendo que el PVC se debe estabilizar con TEGR para permitir que el ELO actúe como secuestrador de HCl.

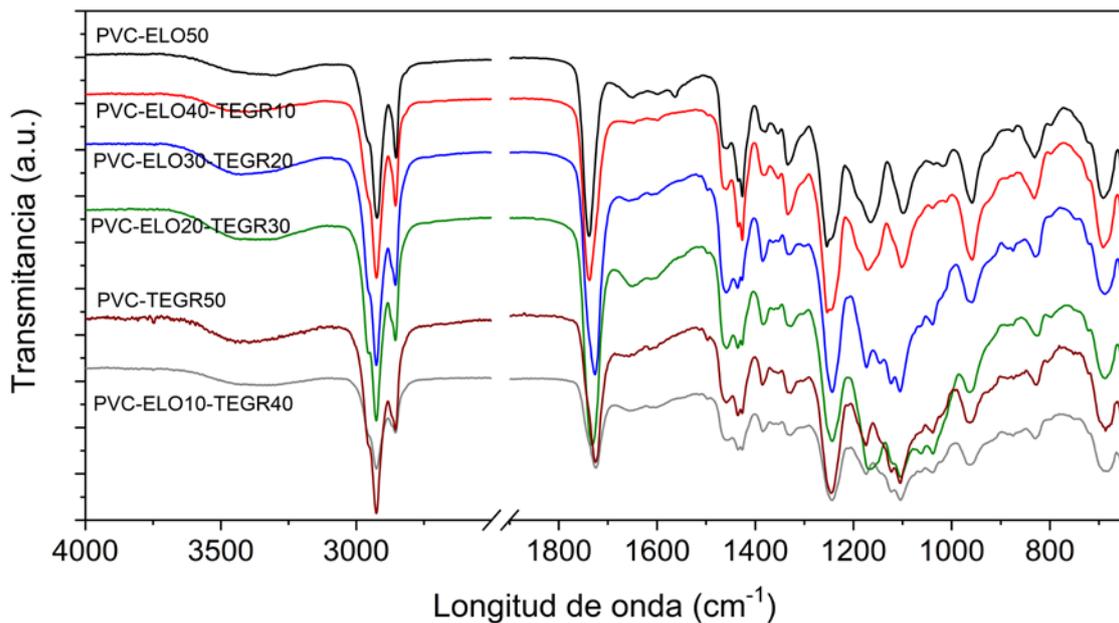


Figura IV.5. Espectros FTIR de formulaciones de plastisol estudiadas

1.5. Análisis termogravimétrico

Se estudió la descomposición térmica de las muestras de plastisol mediante TGA. Los principales parámetros térmicos obtenidos a partir de esas curvas se resumen en la Tabla IV.1. Los aditivos naturales se degradan en un proceso de un paso, mientras que el PVC y las formulaciones de plastisol se degradan en dos pasos. Es bien conocido que el primer paso de la degradación térmica del PVC corresponde casi exclusivamente a la deshidrocloración y la formación de dobles enlaces C=C, incluyendo la formación de una estructura conjugada de polieno, así como benceno formado por ciclación de los extremos de cadena insaturados [260], [261]. La mayoría de Cl son liberados como HCl que representan hasta el 99 % del total de volátiles [261]. El segundo paso corresponde a la descomposición de la cadena de polieno formada vía deshidrocloración [260]. De hecho, la degradación térmica de PVC sigue el modelo cinético de nucleación para el primer proceso y una difusión del modelo cinético controlado para el segundo [261], [262]. La adición de ambos aditivos cambió la temperatura de degradación inicial ($T_{5\%}$) de las formulaciones de plastisol a valores más altos, lo cual corresponde al inicio de la evaporación del plastificante y la pérdida de cloruro de hidrógeno de la molécula de PVC [256], lo que conduce a un mejoramiento de la estabilidad térmica. Esto fue particularmente observado para el plastisol con más alta cantidad de ELO (50 phr). La plastificación de la matriz de PVC con aceite epoxidados mostró un efecto de estabilización térmica para la matriz de PVC [163], [250].

Tabla IV.1. Resultados TGA y DTG de formulaciones de PVC, ELO, TEGR y plastisol

Muestra	Resultados del ensayo de TGA		
	T _{5%} (°C)	T _{max1} (°C)	T _{max2} (°C)
PVC	237.1	295.0	467.7
ELO	337.2	397.2	-
TEGR	240.6	414.7	-
PVC-ELO50	251.5	286.5	457.7
PVC-ELO40-TEGR10	250.5	299.2	452.9
PVC-ELO30-TEGR20	247.7	295.7	457.5
PVC-ELO20-TEGR30	246.8	296.9	451.3
PVC-ELO10-TEGR40	242.9	306.4	452.8
PVC-TEGR50	246.5	309.3	449.3

El efecto de estabilización provisto por ELO se debe a la presencia de grupos epóxido que son capaces de secuestrar grupos ácidos [263]. Sin embargo, ELO produjo una disminución de las temperaturas máximas de degradación de PVC de aproximadamente 10 °C. Mientras tanto, las formulaciones que contienen TEGR mostraron un mantenimiento o incluso una mejora sobre la T_{max1} de PVC, confirmando que se requiere la presencia de TEGR para proteger al ELO de la degradación térmica durante el procesamiento, para posteriormente permitir que actúe como estabilizador de calor. El aumento de la cantidad de TEGR incrementó la T_{max1} pero con una disminución de la T_{max2} (ver Tabla IV.1), probablemente debido al hecho de que el TEGR está protegiendo al ELO, el cual es capaz de estabilizar al PVC mediante el retraso de la deshidrocloración, evidenciado por el cambio de la T_{max1} a valores de temperatura más altos, como se muestra en la Tabla IV.1. Sin embargo, en el caso de la formulación de PVC-ELO30-TEGR20, la combinación de ELO y TEGR a esas proporciones produjo un incremento de la T_{max1} mientras se mantiene la T_{max2}, lo cual probablemente indica que los aditivos inhiben parcialmente la reacción de formación de aromáticos [260]. Estos resultados concuerdan con la buena miscibilidad ya comentada entre el PVC y las mezclas de ELO/TEGR de hasta 30 phr de TEGR en la mezcla.

1.6. Evaluación de las propiedades a tracción

Como es conocido, el incremento de las cantidades de ELO podría conducir a éste a actuar como un lubricante interno de la resina de PVC, lo cual facilita el deslizamiento de las cadenas del polímero, dando lugar a un incremento del comportamiento dúctil y a una respuesta de baja resistencia del plastisol [163]. El PVC puro posee muy poco volumen libre y la adición de plastificante lo incrementa. El plastificante además aumenta el movimiento de las moléculas de PVC y lo hace suave y gomoso [264]. De acuerdo con Fenollar *et al.* (2010), cuando se añaden grandes cantidades de plastificante,

existen fuerzas de enlace secundarias menores entre las cadenas de polímero y, por lo tanto, el plastificante ELO es capaz de llenar el espacio entre estas cadenas, incrementando la separación entre ellos. Esto causa la reducción de las fuerzas de atracción polares [163]. De hecho, una de las principales deficiencias para la producción industrial de los plastisoles de vinilo es que el plastificante causa un decremento de la dureza y otras propiedades mecánicas de la resina de PVC. Por lo tanto, uno de los aspectos más importantes es la optimización de las cantidades de aditivos para obtener formulaciones de plastisol con buen rendimiento en condiciones óptimas de servicio [265].

Se espera que ELO mejore el alargamiento a la rotura mientras reduce la resistencia a la tracción y la dureza del PVC. Mientras tanto, como agente de incremento de viscosidad, se espera que TEGR mejore la resistencia mecánica de las muestras de plastisol. En este sentido, se observó que éste era capaz de incrementar la dureza, como se muestran los resultados en la (Figura IV.6-a), el módulo elástico (Figura IV.6-b), y resistencia a la tracción (Figura IV.6-c), pero a expensas de una reducción del alargamiento a la rotura (Figura IV.6-d). El ELO disminuyó la resistencia del material, pero como el contenido de TEGR en la mezcla de ELO/TEGR fue aumentado, la resistencia del material disminuyó.

El módulo elástico de los plastisoles incrementó desde aproximadamente 60 MPa (típico valor del PVC plastificado) hasta 500 MPa para el PVC-ELO40-TEGR10 y alrededor de 700 MPa para PVC-ELO30-TEGR20 y PVC-ELO20-TEGR30. Por otro lado, para cantidades mayores a 40 phr de TEGR (PVC-ELO10-TEGR40 y PVC-TEGR50) alcanza incluso valores más altos, alrededor de 2500 MPa (Figura IV.6-b). La resistencia a la tracción cambia los valores típicos obtenidos para plastisoles, desde aproximadamente 15 MPa para el PVC-ELO50 hasta 25 MPa para PVC-ELO10-TEGR40, lo cual es similar a los valores obtenidos para el PVC no plastificado añadiendo solo TEGR (PVC-TEGR50, cuya resistencia a la tracción fue de 23 MPa) (Figura IV.6-c). La mayor resistencia mecánica revelada por el PVC-ELO10-TEGR40 que por el PVC-TEGR50 confirma que se requiere ELO para obtener plastisoles con buen rendimiento mecánico, no solo como plastificante sino también para mejorar la compatibilidad entre PVC y TEGR. En primer lugar, el plastificante ELO llena el espacio entre las cadenas de PVC, incrementando la distancia entre ellas y, por consecuencia, esto hace que la estructura macromolecular del PVC sea fácil de mover, lo que aumenta el volumen libre de polímero [264] y, por lo tanto, permite que TEGR se encuentre mejor dispersado en la mezcla de plastisol. De hecho, después de la aparición de la degradación térmica, los grupos epóxido de ELO son capaces de secuestrar los grupos ácidos, dejando libre los grupos hidroxilo que pueden interactuar aún más con los grupos carbonilo de TEGR, probablemente debido a las interacciones de enlace de hidrógeno.

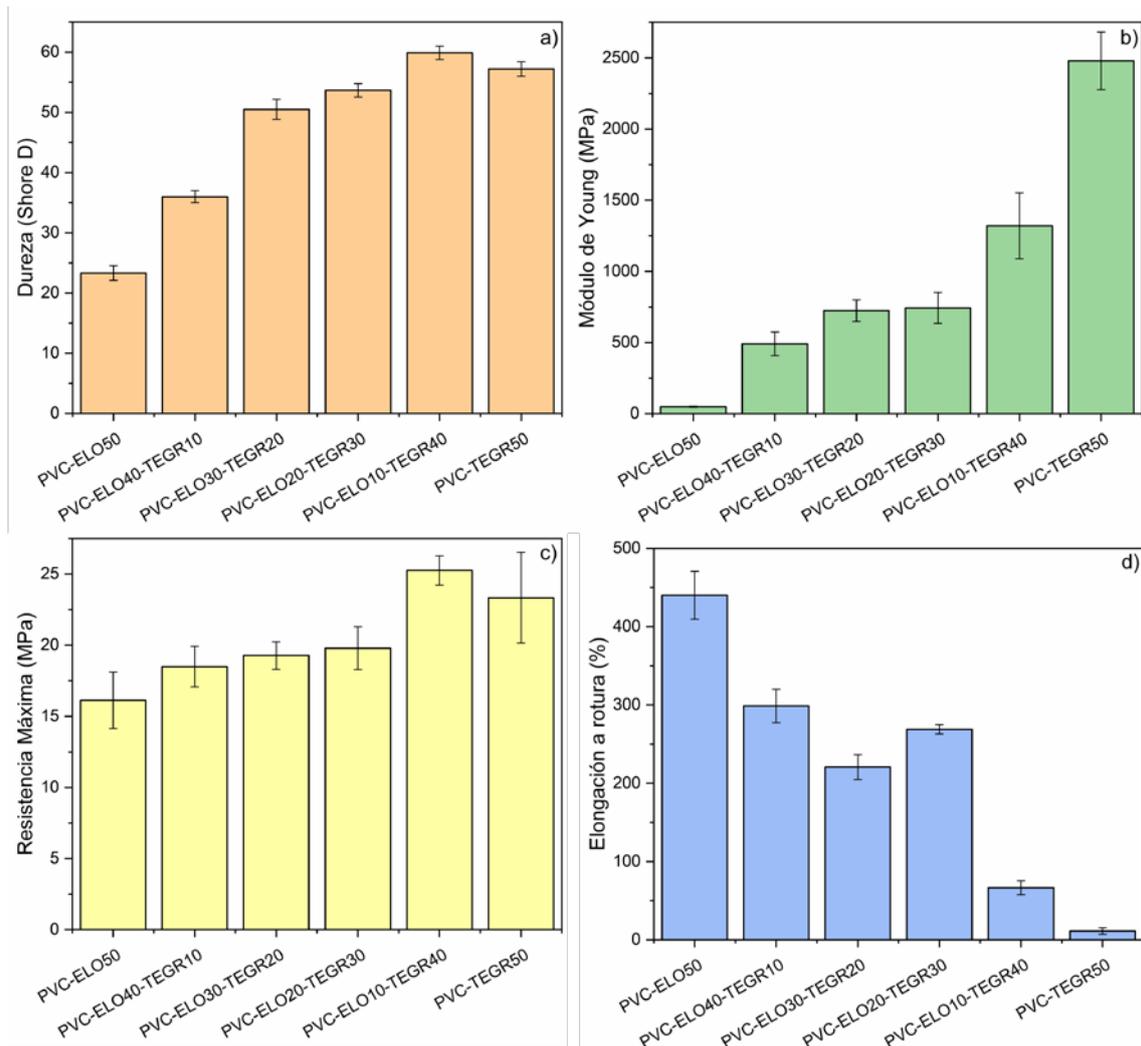


Figura IV.6. a) Dureza Shore D, b) módulo elástico (E), c) resistencia a la tracción y d) alargamiento en la rotura

En la Figura IV.6-d es posible ver que un incremento en la cantidad de TEGR produjo una disminución no lineal general en el alargamiento a la rotura, por lo tanto, reduce la flexibilidad de los plastisoles. Se observa un comportamiento lineal decreciente en el alargamiento a la rotura hasta 20 phr de adición de TEGR, que contiene 30 phr de ELO. Estos resultados sugieren que los plastisoles de PVC-ELO-TEGR requieren al menos 30 phr de ELO para obtener una miscibilidad completa entre la resina de PVC y los aditivos, como se concluyó al analizar las mediciones de viscosidad y de acuerdo con los resultados de TGA. Se debe destacar que el valor del alargamiento a la rotura de la formulación de PVC-ELO30-TEGR20 es similar a los de las películas estirables comerciales de PVC plastificado, mostrando una resistencia a la tracción y un módulo elástico considerablemente más altos [163], [266], [267].

1.7. Evaluación de la microestructura de las formulaciones por microscopía electrónica de barrido

Las superficies fracturadas luego de pruebas de tracción fueron observadas por MEB y las micrográficas obtenidas se muestran en la Figura IV.7. La microestructura mostró que ambos aditivos, ELO y TEGR, presentan una buena compatibilidad con la resina de PVC, particularmente cuando se usó una mezcla de ELO y TEGR (desde la Figura IV.7-b a la Figura IV.7-d), mostrando matrices homogéneas de plastisol. Si se observa a detalle, en cualquier micrografía se puede evidenciar que no existen partículas individuales de PVC o agregados, que usualmente son indicativos de la falta de curado del PVC [163]. En el caso de la muestra que contiene solo ELO como aditivo (PVC-ELO50, Figura IV.7-a), se observa una superficie de fractura con una rugosidad homogénea. Mientras que con el uso de mezclas ELO/TEGR, los plastisoles mostraron patrones de fractura dúctil, donde se pueden observar deformaciones plásticas (Figura IV.7b-e), particularmente en plastisoles con bajas cantidades de TEGR, 10 o 20 phr. Esto se observa en la Figura IV.7 para PVC-ELO40-TEGR10 y en la Figura IV.7-c para PVC-ELO30-TEGR20. Para el plastisol sin ELO (PVC-TEGR50) se nota claramente una superficie de fractura rígida, caracterizada por la presencia de grietas con una rugosidad fuerte y homogénea (Figura IV.7-f). Por lo tanto, para introducir el TEGR de alta viscosidad en las formulaciones de plastisoles resulta necesario el uso de otro componente más compatible, como el plastificante ELO. Como se discutió anteriormente, el ELO llenará los espacio entre las cadenas de PVC [163] al mismo tiempo que actuará como portador de TEGR, haciendo más fácil su solubilización en la matriz polimérica. Como resultado se obtendrá un material con comportamiento dúctil. Finalmente, la microestructura de las superficies de fractura indica que las mezclas óptimas de ELO/TEGR usadas para el desarrollo de plastisoles de vinilo están en el rango de 80:20 a 60:40.

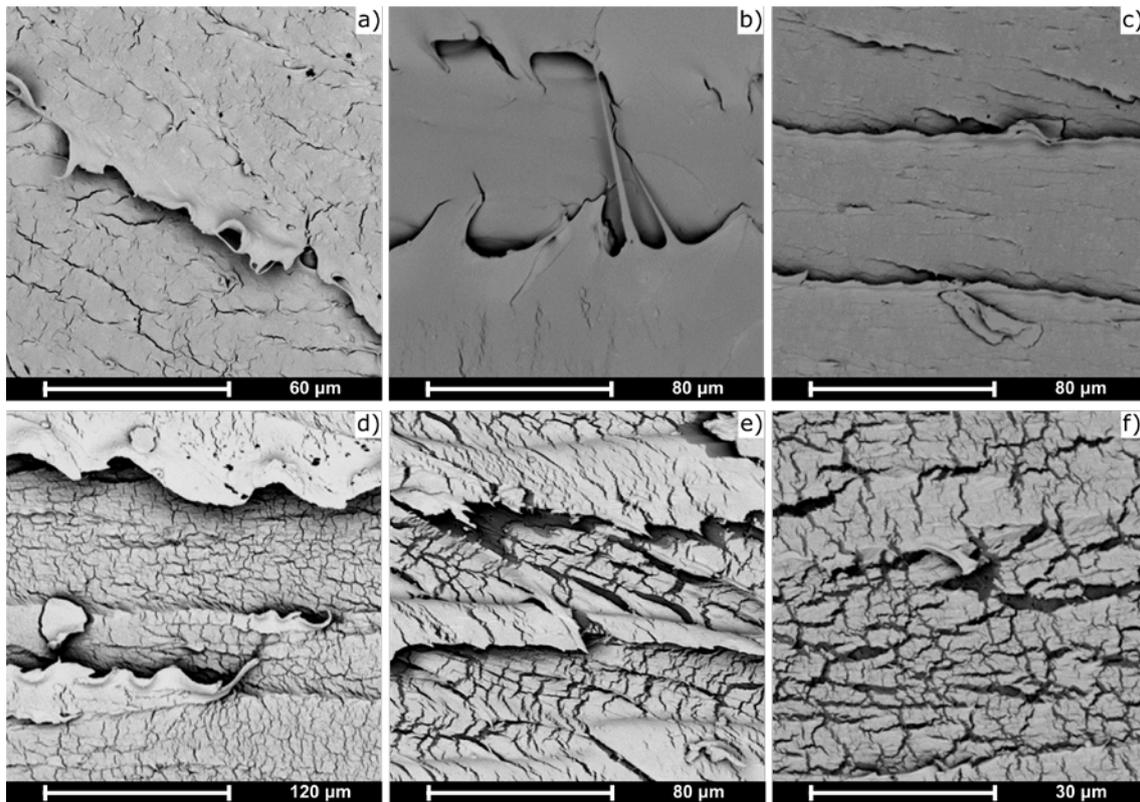


Figura IV.7. Superficies de micrografías MEB fracturadas después de pruebas de tensión de:
a) PVC-ELO50, b) PVC-ELO40-TEGR10, c) PVC-ELO30-TEGR20, d) PVC-ELO20-TEGR30, e)
PVC-ELO10-TEGR40 y f) PVC -TEGR50

2. Uso de colofonia para el control de tamaño de dominios de PBAT en formulaciones basadas en PLA

2.1. Apariencia visual de los films y propiedades colorimétricas de las mezclas

Uno de los requisitos más importantes para la aceptación por parte de los consumidores de materiales de empaque es poder ver el alimento envasado a través del contenedor. La Figura IV.8 muestra el aspecto visual de los films (películas) obtenidos. Es posible observar la alta transparencia de las películas, lo que sugiere su interés en el campo de empaque y embalajes (*packaging*) para alimentos. La adición del 20% en peso de PBAT mostró cierta pérdida de transparencia. La incorporación adicional de GR también conduce a una cierta disminución en la alta transparencia del PLA, que es más marcada con la cantidad creciente de GR. En el caso de la formulación de PBAT puro, el material mostró menos transparencia que el PLA puro y la incorporación de GR fue prácticamente imperceptible en la mezcla PBAT_10GR.

Las propiedades de color de los films se determinaron en el espacio CIEL*a*b* y los resultados se resumen en la Tabla IV.2. El PLA mostró la mayor luminosidad (L^*), de acuerdo con el aspecto visual de las películas. Mientras tanto, la menor luminosidad se observó para la mezcla PLA/PBAT con la mayor cantidad de GR (PLA/PBAT_20GR). Los valores de a^* se mantienen constantes en todas las formulaciones estudiadas ya que la coloración rojo-verde no cambia debido a las resinas aditivas. Los valores fluctúan entre un valor de 0, lo que quiere decir que ni el verde ni el rojo son colores predominantes en las formulaciones estudiadas [268]. Por el contrario, la coordenada b^* y el índice de amarillo (YI) aumentan con el contenido de resina, ya que la mezcla se vuelve más amarilla debido a las características inherentes del GR.



Figura IV.8. Aspecto visual de los films de PLA, PBAT, PBAT_10GR, PLA/20PBAT y PLA/20PBAT con contenidos de 5, 10, 15 y 20 phr de resina GR

Tabla IV.2. Resultados de los ensayos de humectabilidad y cambio de color de las formulaciones estudiadas

Formulación	Coordenadas de medición del cambio de color			
	L*	a*	b*	YI
PLA	94.2±0.7	-1.3±0.4	-2.7±0.6	12.3±2.4
PLA/20PBAT	87.5±0.3	-0.7±0.1	2.1±0.3	3.8±0.6
PLA/20PBAT_5GR	86.2±0.6	-1.7±0.1	8.0±0.8	14.5±1.5
PLA/20PBAT_10GR	82.7±0.9	-1.4±0.1	17.7±1.8	33.5±3.4
PLA/20PBAT_15GR	82.4±0.6	-0.9±0.3	20.7±1.2	39.1±2.1
PLA/20PBAT_20GR	79.5±0.8	-0.1±0.2	28.2±1.1	53.1±2.1
PBAT	83.7±0.7	-0.6±0.2	6.3±0.5	12.5±1.1
PBAT_10GR	76.8±0.5	1.3±0.3	20.9±0.7	43.4±1.4

2.2. Propiedades mecánicas

En la Tabla IV.3 se muestran los principales valores sobre las propiedades de resistencia máxima a tracción, módulos de Young y el alargamiento a la rotura y dureza Shore D, en la Tabla IV.4, las propiedades de flexión, así como sus respectivos la energía de absorción de impacto (Charpy) y la temperatura HDT y en la Figura IV.9 se muestra las curvas típicas de tensión deformación y los valores de tenacidad de cada uno de los materiales fabricados, así como del PLA y PBAT puros.

Tabla IV.3. Propiedades mecánicas a tracción y dureza de las formulaciones de PLA/20PBAT con diferentes phr de resina GR y los polímeros de referencia

Formulación	Propiedades mecánicas a tracción			Dureza
	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Elongación a rotura (%)	Shore D
PLA	65.1 ± 1.7	2095 ± 244	6.4 ± 1.6	77.3 ± 1.3
PLA/PBAT	50.5 ± 0.5	1678 ± 196	16.4 ± 1.2	72.1 ± 1.5
PLA/PBAT_5GR	47.3 ± 1.2	1444 ± 196	7.3 ± 1.4	71.4 ± 1.3
PLA/PBAT_10GR	41.9 ± 0.4	1429 ± 101	5.2 ± 0.8	70.6 ± 0.8
PLA/PBAT_15GR	38.8 ± 2.8	1511 ± 90	3.8 ± 0.4	74.2 ± 1.1
PLA/PBAT_20GR	35.8 ± 4.5	1789 ± 219	1.7 ± 0.4	74.6 ± 1.0
PBAT	13.6 ± 1.4	113 ± 40	486.5 ± 68.3	41.0 ± 0.8
PBAT_10GR	14.9 ± 1.7	76 ± 7	718.0 ± 13.6	38.0 ± 1.4

En primer lugar, se observa cómo la resistencia a tracción de las formulaciones PLA/20PBAT disminuye, en un 6.3 %, 17 %, 23.2 % y un 29.1% al añadir un 5, 10, 15 y 20 phr de GR, respectivamente, comparadas con la formulación de referencia (PLA/20PBAT). Sin embargo, la tenacidad o área bajo la curva de la formulación con un 5 phr de GR (PLA/20PBAT_5GR) aumenta con respecto a la formulación base PLA/20PBAT en un 40 %, como se muestra en la Figura IV.9. A partir del valor de saturación de GR en las formulaciones se observa cómo, a medida que aumenta el contenido de GR, disminuye la tenacidad de éstas. Cabe destacar el drástico aumento de la tenacidad del PBAT al añadirle un 10 phr de GR. Esto explica que la GR actúa de plastificante de este componente ya que también aumenta su elongación a la rotura, como muestra la Tabla IV.3.

Tabla IV.4. Propiedades de flexión, impacto Charpy y HDT de las formulaciones de PLA/20PBAT con diferentes phr de resina GR y los polímeros de referencia

Formulación	Propiedades mecánicas a flexión		Propiedades de impacto	
	Resistencia a flexión (MPa)	Módulo de flexión (MPa)	Resistencia al impacto Charpy (KJ/m ²)	HDT (°C)
PLA	108.8 ± 8.8	3173 ± 145	34.8 ± 5.0	58.0± 0.8
PLA/PBAT	74.9 ± 8.6	2719 ± 129	5.3 ± 0.1	57.8± 0.6
PLA/PBAT_5GR	67.2 ± 0.8	2507 ± 30	8.7 ± 0.9	56.6± 0.6
PLA/PBAT_10GR	48.0 ± 7.8	2533 ± 182	9.3 ± 2.0	55.2± 0.4
PLA/PBAT_15GR	29.7 ± 1.1	3402 ± 194	9.5 ± 1.3	54.8± 0.8
PLA/PBAT_20GR	28.3 ± 3.3	3022 ± 179	6.7 ± 0.7	53.8± 0.8
PBAT	6.8 ± 0.5	77 ± 6	No rompe	36.8± 0.4
PBAT_10GR	7.2 ± 0.8	59 ± 5	No rompe	35.6± 0.2

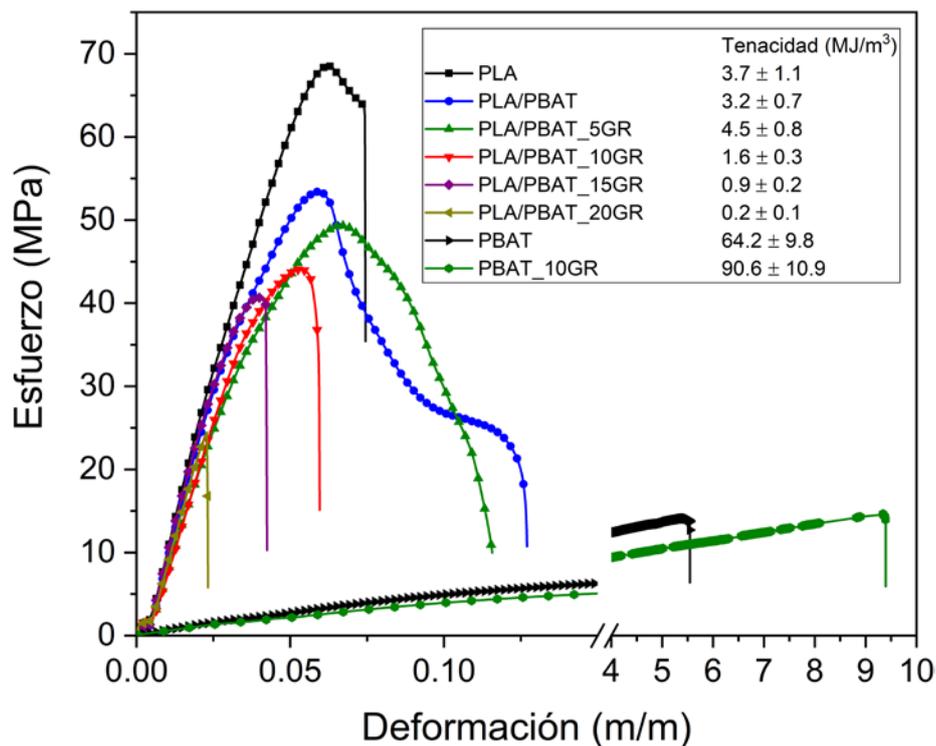


Figura IV.9. Tenacidad de PLA, PBAT, PBAT_10GR, PLA/20PBAT y PLA/20PBAT con 5, 10, 15 y 20 phr de gum rosin

Por otra parte, se observa que al añadir un 5 y un 10 phr de GR, disminuye el módulo de Young (Tabla IV.3), obteniendo una reducción de éste del 14 % y del 14.8 %, respectivamente. Sin embargo, a partir de contenidos superiores a 10 phr de GR donde

la GR satura tanto en los dominios de PLA como de PBAT, dichas saturaciones se comportaron como refuerzos, incrementando el valor del módulo de Young.

Concretamente, el módulo de Young de las formulaciones con un 15 phr de GR muestra una reducción inferior de un 10 % con respecto a la formulación referencia (PLA/20PBAT), mientras que para contenidos de 20 phr de GR, el módulo de Young muestra un aumento, siendo 6.6 % superior a la referencia. Por tanto, se puede considerar que, para contenidos bajos de GR, ésta actúa como plastificante de la componente PBAT de la mezcla, haciendo menos compatibles los dominios de PBAT con la matriz de PLA (debido a que el PLA es incompatible con GR). Por otro lado, para contenidos mayores al punto de saturación, se generan dominios a escala nanométrica que actúan de refuerzo, mejorando el módulo de Young. Cabe destacar que la resina GR tiene mayor afinidad y por tanto compatibilidad con el PBAT afirmando su capacidad de plastificarlo [233].

En la Tabla IV.3 y Tabla IV.4 se observan indicadores de la compatibilidad que existe entre la componente PBAT y la resina GR. La reducción en la dureza Shore D, que pasa de 41 a 38, la reducción del módulo de Young, tanto a flexión como a tracción, y la reducción de la temperatura HDT de la formulación PBAT_10GR con respecto al PBAT puro, nos indica que la resina GR ejerce un efecto de plastificante sobre la matriz de PBAT. Además, se observa un incremento del 47.6 % en el alargamiento, lo que refuerza el efecto plastificante. Sin embargo, el alargamiento a la rotura de las formulaciones PLA/20PBAT con diferentes contenidos de GR experimenta una reducción del 55.5 %, 68.3 %, 76.8 % y un 88.0 % al añadir un 5, 10, 15 y 20 phr de GR, respectivamente y respecto a la formulación de referencia (PLA/20PBAT). Es bien sabido que la miscibilidad del PBAT y el PLA es parcial con cierta compatibilidad [227], [269], [270], pero con la adición de GR a la formulación PLA/20PBAT se genera un fenómeno de coalescencia de los dominios de PBAT que además de generar dominios más grandes, reducen la interacción entre el PLA y el PBAT. Esto se debe a que el PLA no asimila la GR en su matriz, quedando aislada del resto de componentes, lo que, además facilita ser asimilada por los dominios de PBAT que aumentan en tamaño según se aumenta el contenido de GR [271].

Por el contrario, en la Tabla IV.4 se observa un aumento de la absorción de energía a impacto al incorporar un 5, 10, 15 y 20 phr GR a la formulación de PLA/20PBAT, consiguiendo aumentar ésta en un 64.2, 75.5, 79.2 y 26.4 %, respectivamente. La mayor absorción se consigue para las formulaciones con un contenido de GR comprendido entre 10-15 phr de GR. Para contenidos mayores a 15 phr de GR, empieza a disminuir la absorción de energía al impacto debido a la saturación excesiva de la resina sobre los dominios de PBAT, generando separación de fases entre la matriz de PLA y las saturaciones de GR que se generan en la interfase PLA/PBAT. Los dominios de un material dúctil y disperso en una matriz rígida tienen un tamaño entre 2-5 μm , donde la absorción de energía es máxima. Este fenómeno se ha demostrado en un gran número

de materiales, como por ejemplo en la síntesis de HIPS [272] donde polibutadieno forma dominios en la matriz de PS. A tamaños de dominios inferiores o superiores, el valor de absorción de energía vuelve a disminuir. La concentración de tensiones generada en materiales con pobre interacción va a depender del tamaño de los dominios de la componente minoritaria, en este caso del PBAT-GR [272]. Por tanto, en el presente estudio se puede controlar y mejorar la tenacidad de los materiales, especialmente a impacto, gracias a la fobicidad entre el PLA/GR y a la afinidad entre PBAT-GR. Si la resina GR fuera afín a los dos componentes no habría posibilidad de controlar dicho parámetro y dependería exclusivamente de la composición de los componentes poliméricos y su interacción [271], [273].

La dureza (Shore D) que adquieren las formulaciones de PLA/PBAT estudiadas disminuye para los materiales con contenidos de GR de hasta 10 phr y aumenta para contenidos superiores a éste, debido a la saturación de la resina. Por otro lado, el efecto plastificante de la resina GR sobre los dominios de PBAT, que se evidencia especialmente en la formulación PBAT_GR, hacen disminuir ligeramente dicha dureza. Finalmente, los valores de la temperatura de reblandecimiento HDT disminuyen al aumentar el contenido de GR, pasando de 57.8 °C en la mezcla PLA/20PBAT a 53.8 °C para la formulación con un 20 phr de GR. Por tanto, la procesabilidad de dichos materiales mejora al aumenta el contenido de GR, ya que las temperaturas de procesamiento requeridas sería menores [233].

2.3. Caracterización de la microestructura

En la Figura IV.10 se observa el efecto que ejerce la resina GR sobre la mezcla parcialmente miscible PLA/20PBAT, así como el efecto que ejerce sobre el PBAT puro. El PLA puro (Figura IV.10-a) presenta una superficie plana característica del material, en condiciones de criofractura, con pequeños estadíos característicos de una rotura frágil. La mezcla de PLA con un 20 % de PBAT (Figura IV.10-b) muestra una superficie más suave con dominios de PBAT inferior a 0.5 μm , tamaño característico que demuestra que la mezcla tiene miscibilidad parcial, aunque esta miscibilidad sea muy pobre [227]. La incorporación de un 5 phr de GR (Figura IV.10-c) muestra diferencias significativas en la morfología de la criofractura. En concreto, los dominios de PBAT son de mayor tamaño, entre 0.5 y 1.5 μm de diámetro. Además, los dominios de PBAT pasan de tener formas irregulares a formas esféricas casi perfectas. Esto es indicativo de la pérdida de afinidad y miscibilidad entre el PLA y el PBAT al añadir GR. Sin embargo, con un 5 phr de GR todavía existe cierta interacción entre la matriz de PLA y los dominios de PBAT, ya que estos últimos rompen por el plano de la fractura, es decir, las esferas de PBAT rompen por el plano o grieta de la fractura. Esto significa que la interacción PLA/PBAT es mayor que las fuerzas de cohesión del PBAT.

Este tipo de fractura no se repite con concentraciones mayores a 5 phr de GR. En la Figura IV.10-d y Figura IV.10-f se observa la formulación PLA/20PBAT con un 10 y un 15 phr de GR, respectivamente. En estas imágenes se puede observar un mayor tamaño de los dominios de PBAT (entre 1.5 y 4 μm de diámetro). Aunque existen ligeras diferencias en los tamaños de dominios de PBAT, sus fracturas son muy parecidas y los dominios de PBAT no se rompen mostrando esferas completas de PBAT con pequeños dominios (a escala nano) de GR, en comparación con la Figura IV.10-c (que corresponde a la mezcla PLA/PBAT_5GR). El fenómeno de no rotura de las esferas de PBAT se debe a la menor miscibilidad e interacción entre el PLA y los dominios de PBAT, lo que a su vez se debe al efecto fóbico que existe entre la matriz de PLA y la resina GR. Esta ausencia de compatibilidad entre el PLA y la GR genera adicionalmente puntos de nula interacción PLA-PBAT alrededor de las esferas de PBAT, lo que evita la rotura de éstas, aunque por el contrario mejora la absorción de energía a impacto, como se puede ver en los datos de la Tabla IV.4.

Finalmente, en la Figura IV.10-f se observa la formulación con un 20 phr de GR, donde los dominios de PBAT tienen un tamaño medio aproximado de 4-5 μm y éstos presentan a su vez saturación de GR en su seno, lo que se evidencia en las formas de picadura que tiene las esferas de PBAT. Estos nano dominios, que son más evidentes que para el resto de las formulaciones, generan un empobrecimiento en las interacciones entre PLA y PBAT importante que resulta en la reducción de la absorción de energía a impacto considerable (ver datos en la Tabla IV.4). Por tanto, las formulaciones con tamaños de dominios de PBAT comprendidos entre 2-3 μm son las que mejoran la absorción de energía o la tenacidad bajo impactos.

Adicionalmente, en la Figura IV.10-h se observa la superficie criofracturada de los materiales PBAT puro y PBAT con un 10 phr de GR. En las imágenes, se puede comprobar, junto con otras propiedades, que la resina GR actúa de plastificante de éste. Además, se es posible advertir la excelente compatibilidad entre el PBAT y la resina GR, ya que no existen diferencias apreciables entre las dos formulaciones mencionadas (PBAT y PBAT_10GR). Se observa además que ambas formulaciones son materiales blandos y su morfología a criofractura no varía significativamente.

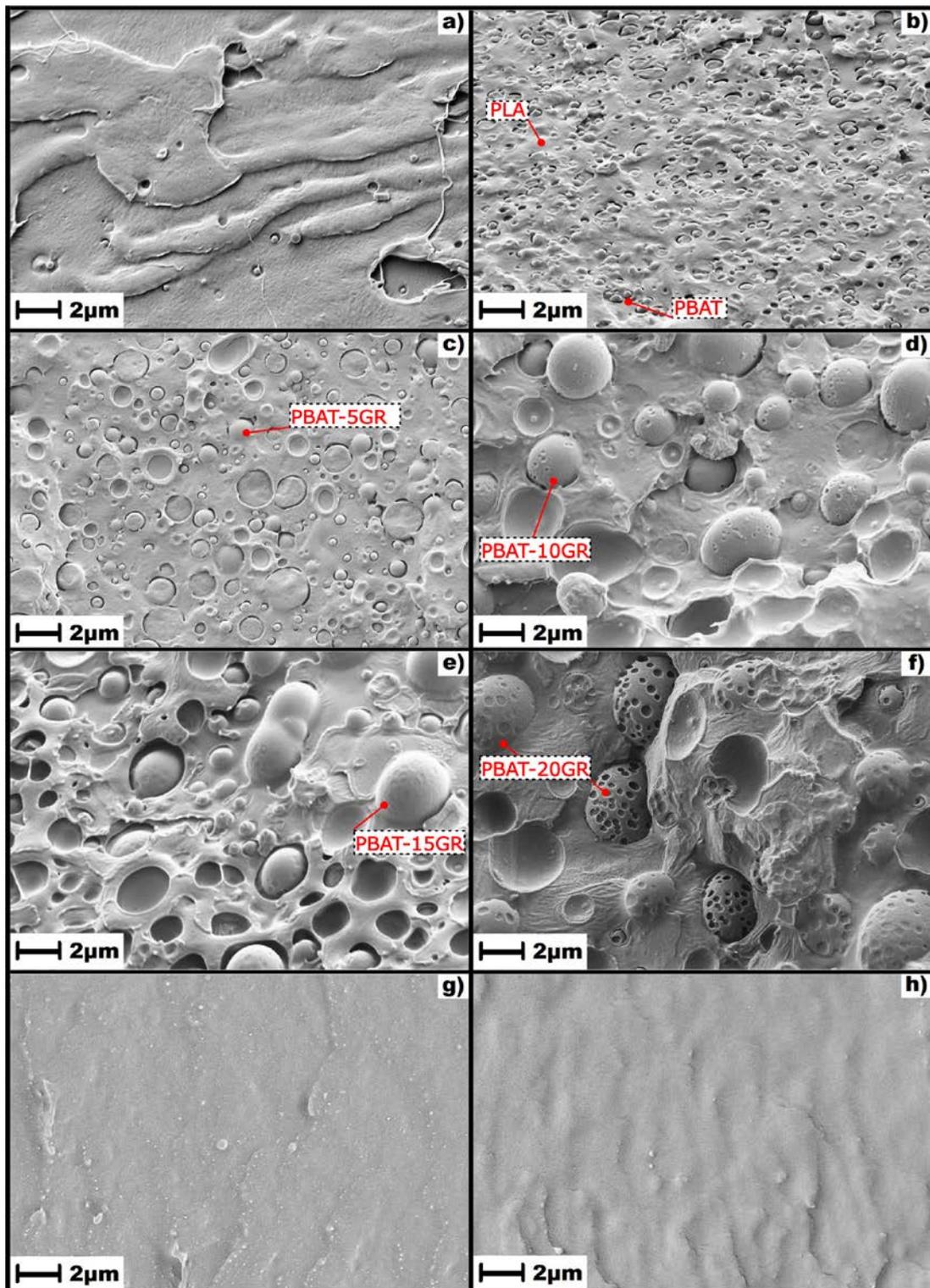


Figura IV.10. imágenes FESEM a 5000 X de aumento de los materiales estudiados: a) PLA, b) PLA/PBAT, c) PLA/PBAT_5GR, d) PLA/PBAT_10GR, e) PLA/PBAT_15GR, f) PLA/PBAT_20GR, g) PBAT, h) PBAT_10GR

2.4. Propiedades térmicas y termomecánicas

Mediante calorimetría diferencial de barrido se han obtenido las curvas calorimétricas de la formulación PLA, PBAT, PBAT_10GR y PLA/20PBAT, así como las formulaciones PLA/20PBAT que contienen un 5, 10, 15 y 20 phr de GR. Estos resultados se presentan en la Figura IV.11.

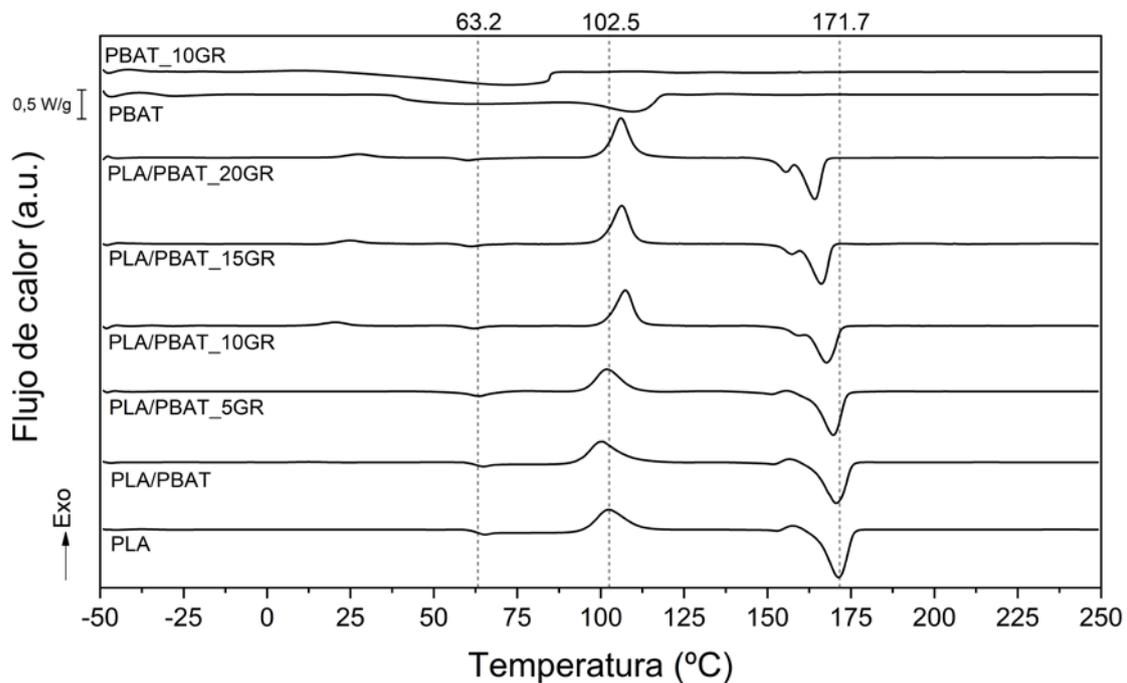


Figura IV.11. Curvas calorimétricas de PLA, PBAT, PBAT_10GR y de las formulaciones estudiadas de PLA/PBAT con diferentes contenidos de GR

Adicionalmente, en la Tabla IV.5 se presentan los valores resultantes del ensayo de DSC. Se pueden observar las distintas tendencias que muestran las principales transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización en frío (T_{cc}), las entalpías de fusión (ΔH_m) y de cristalización (ΔH_{cc}), así como el grado de cristalinidad (X_c).

La T_g , relacionada con la componente del PLA tiende a disminuir tanto al añadir PBAT como al añadir resina GR. La T_{gPLA} de la mezcla PLA/20PBAT es 1 °C menor que la del PLA, debido a la miscibilidad parcial existente entre PLA y PBAT. Por el contrario, para la formulación PLA/20PBAT con un 20 phr de GR, la T_{gPLA} es 57.9 °C, frente a los 63.2 °C que presenta el PLA puro. Este descenso de la T_g del PLA se debe a la saturación de GR que actúa de lubricante, facilitando el movimiento de las cadenas. Sin embargo, la formulación PBAT_10GR realizada para comprobar el efecto plastificante que ejerce

la resina GR sobre el PBAT, tiene una T_g superior a la del PBAT, pasando de $-25.9\text{ }^\circ\text{C}$ del PBAT puro a un $-20.8\text{ }^\circ\text{C}$ en la formulación PBAT_10GR, lo que se debe a las características inherentes de la resina GR, la cual es rígida a bajas temperaturas, lo que contribuye a un aumento en la T_{gPBAT} de las mezclas [274]. El valor de la T_{gPBAT} para el PBAT puro y para la formulación PBAT_10GR fue obtenido mediante DMA ya que por la técnica de DSC no es fácilmente observable.

El mismo efecto de declive de la temperatura se observa con la T_m del PLA y del PBAT al añadir GR, pasando de $171.7\text{ }^\circ\text{C}$, para el PLA puro, a $163.9\text{ }^\circ\text{C}$ para la formulación PLA/20PBAT con un 20 phr de GR. Por su parte, en el PBAT puro la temperatura de fusión pasa de $110.8\text{ }^\circ\text{C}$ a $79.7\text{ }^\circ\text{C}$ para la formulación PBAT_10GR. Este descenso se debe al efecto plastificante de la resina GR sobre el PBAT y al efecto lubricante que ejerce la GR saturada sobre la matriz de PLA, en altas temperaturas.

Tabla IV.5. Propiedades térmicas de las matrices de PLA y PBAT y las formulaciones de PLA/PBAT estudiadas

Formulación	T_{gPBAT}^* ($^\circ\text{C}$)	T_{gPLA} ($^\circ\text{C}$)	T_{ccPLA} ($^\circ\text{C}$)	ΔH_{ccPLA} (J/g)	T_{mPLA} ($^\circ\text{C}$)	ΔH_{mPLA} (J/g)	X_{cPLA} (%)
PLA	-	63.2	102.5	26.0	171.7	-32.8	7.4
PLA/20PBAT	-33.5	62.3	100.8	23.9	170.3	-30.5	8.9
PLA/20PBAT_5GR	-20.6	61.8	101.8	21.6	169.3	-28.8	9.5
PLA/20PBAT_10GR	-21.3	60.9	107.4	23.9	167.5	-31.7	11.6
PLA/20PBAT_15GR	-23.1	59.2	106.5	23.3	165.9	-29.9	10.4
PLA/20PBAT_20GR	-24.2	57.9	106.0	25.1	163.9	-30.0	8.2
					T_{mPBAT} ($^\circ\text{C}$)	ΔH_{mPBAT} (J/g)	
PBAT	-25.9	-	-	-	110.8	-21.4	
PBAT_10GR	-20.8	-	-	-	79.7	-19.4	

* T_g PBAT determinada del análisis de DMA

En la Tabla IV.5 se observa también el grado de cristalinidad (X_c) de la componente PLA y su variación al añadir PBAT y GR. Se observa un ligero aumento de X_c en la matriz de PLA al añadir PBAT, pasando de 7.4 % (PLA) al 8.9 %. Los microdominios de PBAT actúan de agente de nucleación debido a la interacción entre PLA y PBAT, aunque la diferencia es poco significativa. Al adicionar un 5 y 10 phr de GR se observa un aumento mayor de X_c , pasando del 7.4 % (para el PLA) al 9.5 % y 11.6 %, respectivamente. Sin embargo, al sobrepasar de 10 phr de contenido de GR en la mezcla, el X_c va disminuyendo, llegando a valores similares a los de la matriz PLA/20PBAT. Esto se debe a que los dominios de PBAT coalescen gracias al aumento del contenido de GR y se generan menos puntos de nucleación de las esferulitas del PLA.

Por otro lado, mediante la técnica DMA se obtiene tanto los valores de módulo de almacenamiento “G’”, como se muestra en la Figura IV.12, como la T_g de las mezclas, en el pico de la curva del ángulo de desfase δ en función de la temperatura, Figura IV.13.

Para el caso del módulo de almacenamiento G' , se observa una ligera disminución del módulo cuando se incorpora 20 phr de PBAT a la matriz de PLA. Es decir, el efecto del PBAT es de plastificación de la matriz de PLA, lo que se corresponde con lo observado en bibliografía [227]. En este sentido, al incrementar GR a la mezcla, esta tiende a disminuir su módulo G' , lo que denota el efecto plastificante de la GR en la mezcla PLA/20PBAT. Este comportamiento se corresponde con lo observado en las propiedades mecánicas, previamente discutido.

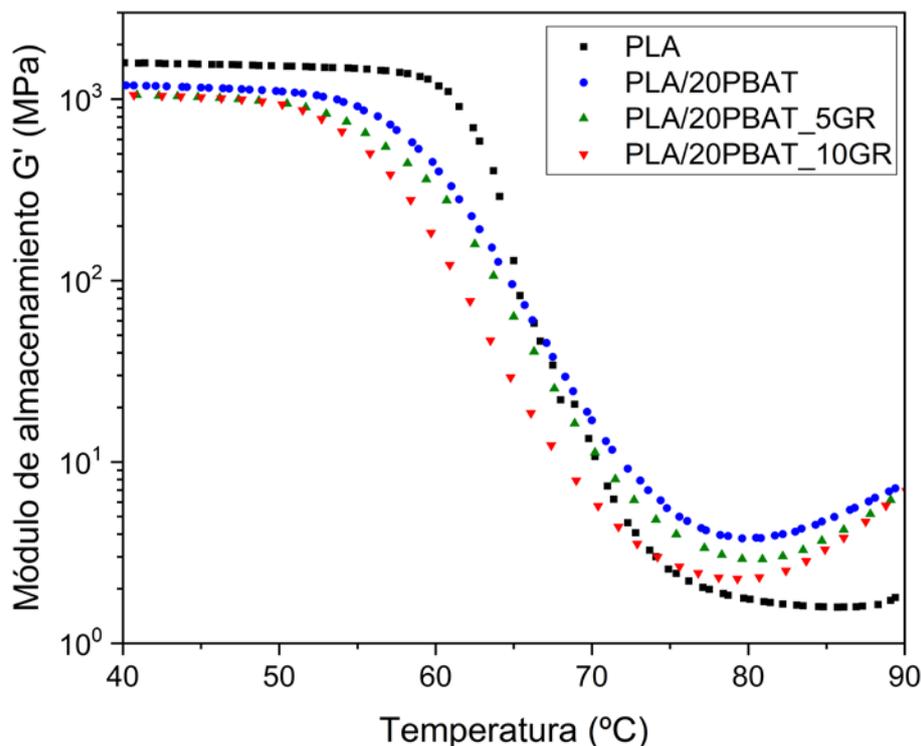


Figura IV.12. Módulo de almacenamiento G' de las formulaciones de PLA/20PBAT con un 5 y 10 phr de GR, PLA y PLA/20PBAT

Respecto a la T_g , se aprecia como el simple hecho de incorporar un 20 % de PBAT muestra que la mezcla es parcialmente miscible pasando de un valor de la T_g de 70.2 °C para el PLA puro a un valor de 67.1 °C para la formulación PLA/20PBAT como muestran los picos δ de la Figura IV.13. Al-Itry *et al.* (2015) demostró una disminución inferior de la T_g al incorporar un 20 % PBAT, concretamente de 1 °C [275]. Más aún, se observa una mayor reducción de la T_g al añadir resina GR. Concretamente, se obtiene un valor de 65.5 °C para la formulación con un 5 phr de GR y de 64.8 °C para la

formulación con un 10 phr de GR. Esto se debe al efecto plastificante que ejerce la resina GR sobre los dominios de PBAT y lubricante sobre la matriz de PLA. Los valores obtenidos mediante DMA difieren ligeramente, a temperaturas mayores, que los obtenidos mediante DSC. Además, se observan cambios en la temperatura de inicio de la cristalización al añadir PBAT y GR (inicio del segundo pico de la curva del ángulo de desfase δ en función de la temperatura, en la Figura IV.13). Concretamente, se obtienen valores de 91 °C, 84 °C, 83 °C y 83 °C para las formulaciones PLA, PLA/20PBAT, PLA/20PBAT_5GR y PLA/20PBAT_10GR, respectivamente, lo que concuerda con el comportamiento de plastificación de la GR, observado previamente.

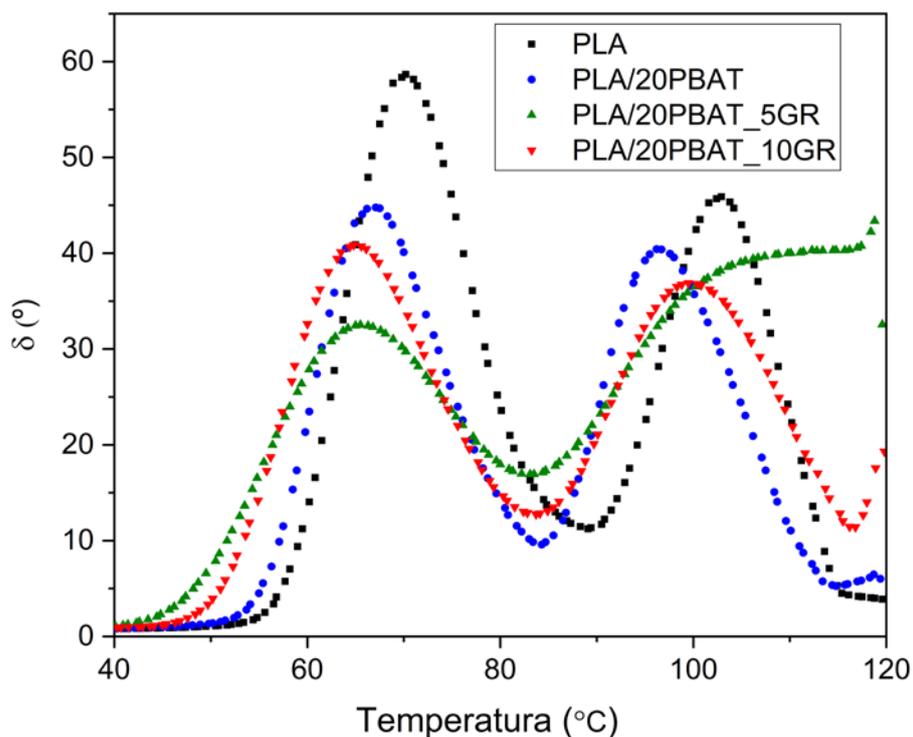


Figura IV.13. Ángulo de desfase (δ) de las formulaciones de PLA/20PBAT con un 5 y 10 phr de GR, PLA y PLA/20PBAT

Con respecto al análisis termogravimétrico evaluado mediante la técnica de TGA, que se muestra en la Tabla IV.6 y en la Figura IV.14, se puede observar el efecto que ejerce la resina GR tanto en el PBAT en el PLA puro. Las temperaturas analizadas son las correspondientes al 5 % de la degradación ($T_{5\%}$) y la temperatura donde la velocidad de degradación es máxima (T_{max}) (Tabla IV.6). Los resultados de $T_{5\%}$ reflejan que la adición de PBAT a la matriz de PLA (mezcla PLA/20PBAT) no afecta de forma apreciable en una mejora o detrimento de la estabilidad térmica del PLA puro ($T_{5\%}$ solo aumenta en 2 °C).

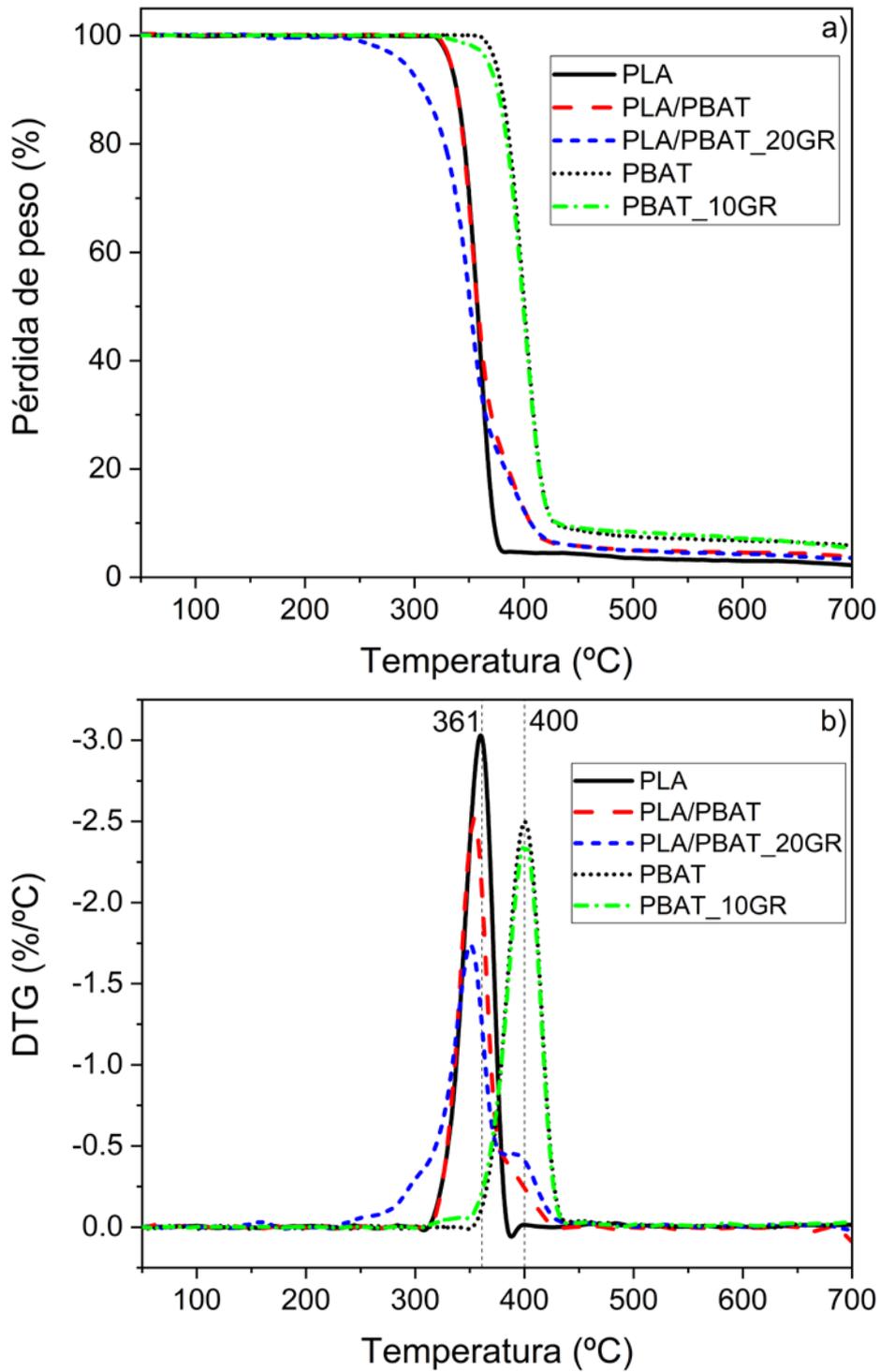


Figura IV.14. Curvas del ensayo de TGA: a) Pérdida de peso y b) DTG en función de la temperatura de la matriz de PLA y PBAT y las mezclas representativas: PLA/PBAT, PLA/PBAT_20GR y PBAT_10GR

Tabla IV.6 Datos térmicos del ensayo de TGA: temperatura de inicio de degradación ($T_{5\%}$) y temperatura de máxima degradación (T_{max}) de las formulaciones estudiadas

Formulación	$T_{5\%}$ (°C)	T_{max} (°C)
PLA	332	361
PLA/PBAT	334	357
PLA/PBAT_5GR	322	356
PLA/PBAT_10GR	306	355
PLA/PBAT_15GR	295	355
PLA/PBAT_20GR	290	352
PBAT	374	400
PBAT_10GR	367	400

Esto demuestra que las interacciones entre PLA y PBAT son pobres. Sin embargo, la T_{max} del PLA/20PBAT muestra un valor inferior a la del PLA puro. Por otro lado, al añadir GR se observan valores de $T_{5\%}$ inferiores a los de los materiales puros (PLA y PBAT) y la matriz PLA/20PBAT, lo que se debe a la degradación parcial de la componente GR [233]. La temperatura disminuye conforme se aumenta el contenido de GR en la. Para contenidos bajos, la resina GR interacciona con las cadenas de PBAT y le cuesta degradarse más, como se observa al comparar las formulaciones de PBAT con PBAT_10GR. En las otras formulaciones estudiadas, la resina que queda en exceso, consecuencia de la saturación, se degrada en primera instancia por no estar interaccionando con la matriz polimérica. En contenidos bajos de GR, las temperaturas $T_{5\%}$ y T_{max} , no aportan cambios significativos sobre la estabilidad térmica, aunque sí son ligeramente inferiores debido a la débil interacción con los dominios de PBAT. Para contenidos mayores al 10 phr de GR, las temperaturas analizadas muestran una disminución considerable, con respecto a la matriz, lo cual se debe a que se ha alcanzado la saturación de la resina GR.

2.5. Permeabilidad a O_2 en films de las formulaciones estudiadas

Dado que estos materiales están destinados a aplicaciones de envasado de alimentos, el rendimiento de barrera contra el oxígeno es muy importante para proteger los productos alimenticios de los procesos de oxidación. Por tanto, se midió la tasa de transmisión de oxígeno (OTR) y la Tabla IV.7 resume los valores OTR* t_e de las formulaciones obtenidas. El PLA muestra un mejor rendimiento de barrera al oxígeno que el PBAT. La incorporación de 20 % en peso de PBAT en la formulación conduce a un 72 % de incremento de la permeación de oxígeno de PLA, alcanzando valores cercanos a los de PBAT. Este comportamiento se debe a la baja miscibilidad de PLA y

PBAT, lo que permite la difusión del oxígeno a través de los porosos y defectos presentes en el film. La incorporación de 5 phr de GR en la mezcla PLA/PBAT redujo en un 19,5 % la permeabilidad al oxígeno debido principalmente a la dispersión homogénea de GR en la matriz de PLA/PBAT. Esta dispersión contribuye a una reducción de los defectos observados en la mezcla PLA/PBAT así como al aumento de la cristalinidad de la formulación, lo que conduce a un mejor desempeño de barrera al oxígeno como ya se observó en mezclas basadas en PLA [225]. Cantidades más altas de GR, 10 phr, conducen al mejor resultado en cuanto al OTR, mostrando una reducción del 35 % en la permeabilidad al oxígeno con respecto a la formulación de PLA/PBAT y acercándose a la de PLA (12 % más alta que el PLA), lo que concuerda con la mayor cristalinidad observada en esta formulación. Aquellas formulaciones con contenidos más altos de GR, 15 y 20 phr, tiene menor barrera al oxígeno respecto a la mezcla PLA/PBAT_10GR pero mayor que la mezcla matriz PLA/PBAT. El efecto de saturación de GR en los dominios PBAT genera porosos y defectos que permiten la difusión del oxígeno a través del film. Los resultados de OTR obtenidos son superiores a los plásticos petroquímicos tradicionales ampliamente utilizados en el sector del embalaje, como EVOH ($OTR^*e < 4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{día}$) [276] o PET ($OTR^*e < 3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{día}$), pero sustancialmente más baja que la del LDPE (OTR^*e entre 160 y 240 $\text{cm}^3 \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{día}$) [277].

Tabla IV.7. Resultados del ensayo de permeabilidad de las distintas formulaciones de PLA/PBAT estudiadas y sus respectivas matrices de PLA y PBAT

Formulación	OTR ^{*e} ($\text{cm}^3 \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$)	Humectabilidad (°)
PLA	43.8 ± 2.2	67.2±2.1
PLA/20PBAT	75.2 ± 0.7	77.6±1.6
PLA/20PBAT_5GR	60.5 ± 3.7	74.4±2.6
PLA/20PBAT_10GR	49.1 ± 1.7	74.5±1.4
PLA/20PBAT_15GR	53.4 ± 2.6	69.5±4.3
PLA/20PBAT_20GR	57.6 ± 1.0	67.1±3.1
PBAT	79.2 ± 1.9	74.1±3.0
PBAT_10GR	66.0 ± 4.2	82.2±2.9

2.6. Humectabilidad

Otro tema importante en las películas para envasado de alimentos es su protección contra la humedad. Por tanto, se midió el ángulo de contacto con el agua (WCA) para obtener información sobre la hidrofiliidad e hidrofobicidad de la superficie de los materiales. En la Tabla IV.7 se muestran las medidas del ángulo de contacto con el agua. El PLA presenta un valor de WCA de 67.2 °, similar al obtenido por Carbonell-Verdú *et al.* [227], mientras que el PBAT mostró un valor de WCA más alto (de 74.1 °),

siendo más hidrófobo. Las mezclas PLA/PBAT mostraron valores aún más altos que los valores del PBAT, probablemente debido a la alta rugosidad de esta formulación, ya que la humectabilidad depende no solo de las propiedades químicas de la superficie sino también de la topografía de la superficie [278]. La incorporación de GR en la mezcla PLA/PBAT produjo una disminución del WCA, particularmente evidente en aquellas formulaciones con una alta cantidad de GR (15 y 20 phr) aumentando la hidrofiliidad de la superficie. Mientras tanto, la incorporación de 5 y 10 phr conduce a una reducción de solo 3 ° del WCA de la matriz PLA/PBAT. Un exceso de GR, como en el caso de las mezclas de PLA/PBAT_15GR y PLA/PBAT_20GR, produce un aumento en el tamaño de los dominios PBAT. Sin embargo, el WCA de estas formulaciones es considerablemente más bajo que el del PBAT. Estos comportamientos podrían atribuirse a la menor dispersión de los dominios de PBAT en la matriz polimérica, así como a la pérdida de la tensión interfacial entre PLA y PBAT [279].

3. Efecto de la temperatura de extrusión en la microestructura de un almidón termoplástico

3.1. Caracterización Visual

La apariencia de los diferentes filamentos obtenidos se presenta en la Figura IV.15 y los resultados de la caracterización visual se presentan en la Tabla IV.8. Se puede observar que los diámetros de los filamentos procesados a bajas y altas temperaturas (T70, T90, T130 y T150, respectivamente) no presentan diferencias significativas ($p > 0.05$) entre ellos. Aquellos procesados a temperaturas menores a 100 °C presentan menor diámetro que los procesados a temperaturas iguales o mayores que 100 °C. Se observa además que el filamento procesado a 100 °C presenta el mayor diámetro de todos los materiales estudiados (4.4 ± 0.1 mm). Este comportamiento se debe a que, a esta temperatura, el agua presente en la mezcla se evapora justo cuando el filamento sale de la extrusora, lo que causa el hinchamiento del material, y por tanto el aumento de diámetro. Este comportamiento también fue observado por otros autores [280].

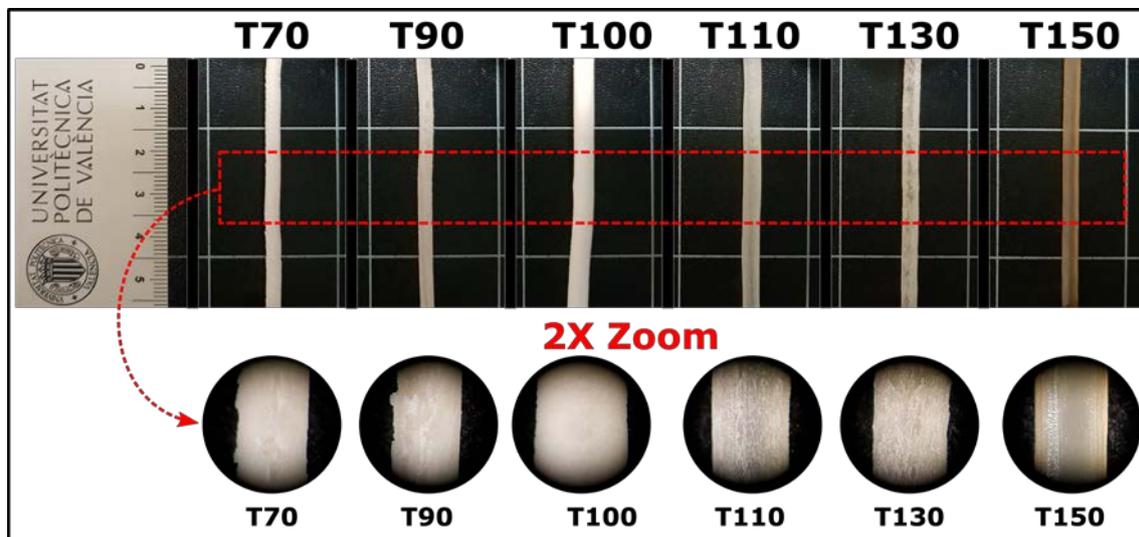


Figura IV.15. Filamentos de TPS obtenidos a diferentes perfiles de temperaturas y su apariencia vista en un microscopio óptico a 2X aumentos

Tabla IV.8. Resultados de la caracterización visual de los filamentos obtenidos

Formulación	diámetro del filamento (mm)	Apariencia superficial	Color			
			L*	a*	b*	YI
T70	3.2 ± 0.1 ^a	Sin brillo (mate), rugosa, con escamas, superficie heterogénea y opaca	73.0±1.1 ^a	0.4±0.1 ^a	9.4±0.5 ^a	22.7±1.1 ^a
T90	3.1 ± 0.1 ^a	Sin brillo (mate), rugosa, con escamas, superficie heterogénea y opaca	63.6±0.6 ^b	0.8±0.1 ^a	9.5±0.2 ^a	26.0±0.7 ^b
T100	4.4 ± 0.1 ^b	Sin brillo (mate), lisa, superficie homogénea y opaca	81.3±1.8 ^c	-0.7±0.1 ^b	9.6±0.4 ^a	18.6±0.4 ^c
T110	3.7 ± 0.1 ^c	Sin brillo (mate), rugosa, superficie homogénea y traslúcida	46.4±0.6 ^d	-1.7±0.2 ^c	7.9±0.6 ^b	24.8±1.3 ^{a,b}
T130	3.5 ± 0.1 ^d	Sin brillo (mate), rugosa, con escamas superficie homogénea y traslúcida	51.1±1.1 ^e	-0.5±0.8 ^b	8.7±0.4 ^{a,b}	25.3±2.0 ^b
T150	3.6 ± 0.1 ^d	Con brillo, lisa, superficie homogénea y traslúcida	32.9±0.6 ^f	2.5±0.2 ^d	12.2±0.7 ^c	55.4±1.3 ^d

^{a-f} Diferentes letras en la misma propiedad indican diferencias estadísticamente significativas entre los materiales ($p < 0.05$)

Respecto a la apariencia superficial del filamento y al color, se observa los materiales procesados a temperaturas menores a 100 °C (T70 Y T90), presentan una superficie heterogénea, lo que sugiere una pobre plastificación del almidón. Todos los materiales presentan rugosidades y superficies con escamas, excepto en los materiales T100 y T150, como se observa en la Figura IV.15 y se reporta en la Tabla IV.8, donde además se da un cambio de color en el filamento obtenido. Para el caso del material T100, la coordenada L*, que indica la luminosidad del material, tiene a un valor de 81.3, por lo que el fideo se aprecia con tonalidades blancas. Este cambio de color, y el aspecto liso

del fideo se deben al proceso de evaporación del agua, que se lleva acabo justo cuando el material sale de la extrusora [281], [282]. En el caso de los materiales T150, el aspecto liso de la superficie puede sugerir el comienzo de un proceso de degradación por temperatura de procesamiento, lo que se corrobora con el cambio de color. Para este material, la coordenada a^* y b^* tienden a valores positivos mayores, por lo que el material se aprecia con una tonalidad café. Además, el índice de amarillamiento incrementa significativamente ($p < 0.05$) de $YI=25$ (en la mayoría de materiales) a $YI=55$ (en T150) y lo que sugiere que el material ha estado en un proceso de degradación térmica debido a las altas temperaturas del perfil de procesamiento y a la consecuente evaporación del agua de la mezcla [281], [282]. Finalmente, la bibliografía refiere a que la recristalización del almidón conlleva a una pérdida de claridad, la cual se verifica con la disminución del valor de L^* , de 51.1 a 32.9 para el caso de T130 y T150, respectivamente [282].

3.2. Caracterización microestructural

En la Figura IV.16 se presentan las imágenes MEB de la morfología del almidón de maíz y de los diferentes materiales procesados. La Figura IV.16-a muestra los gránulos de almidón de maíz, cuya morfología y tamaño (entre 5 y 12 μm) concuerda con lo reportados en bibliografía [1], [283]–[285]. En los materiales T70 y T90 (Figura IV.16-b y Figura IV.16-c), se observa la presencia de dos fases dentro del mismo material, una fase continua conformada por los gránulos plastificados de almidón, y otra fase formada por gránulos almidón que se han roto en fragmentos más pequeños o incluso que no han llegado a romperse completamente después del proceso de extrusión [286]–[288]. La presencia de los gránulos sin romper indica que en las condiciones del procesamiento (perfil de temperatura de 70 °C y 90 °C, respectivamente) no son suficientes para dar lugar a una disrupción completa del gránulo y por tanto, no es posible que todo el plastificante ingrese a la estructura granular, por lo que no se completa el proceso de transformación de almidón a TPS [289].

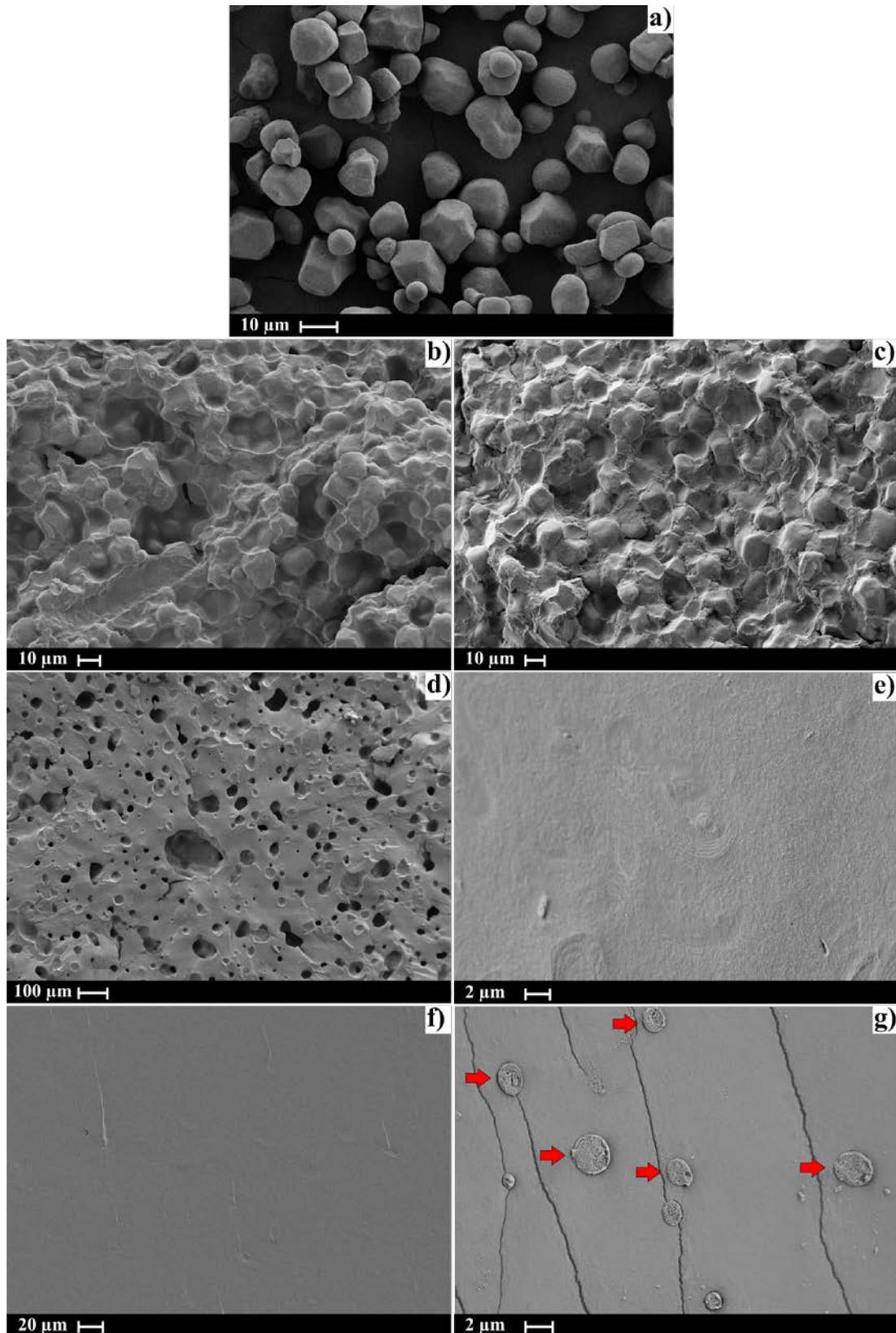


Figura IV.16. Imágenes MEB de a) gránulos de almidón de maíz, y TPS obtenidos a diferentes perfiles de temperaturas de procesamiento: b) T70 °C, b) T90 °C, d) T100 °C, e) T110 °C, f) T130 °C y g) T150 °C

La Figura IV.16-d se presenta la morfología del material cuando se procesa en el perfil de temperatura de máximo 100 °C, (T100). Se puede observar que el material presenta una estructura porosa producida por la ebullición y evaporación del agua contenida en la formulación inicial del TPS [280]. En contraste, cuando la extrusión se lleva a una temperatura máxima de 110 °C y 130 °C (material T110 y T130, Figura IV.16-e y Figura IV.16-f, respectivamente), se puede ver solamente una fase homogénea y lisa, libre de gránulos de almidón y de imperfecciones o defectos. Esto indica que en el proceso de extrusión se alcanzó una buena combinación de temperatura y fuerza de cizalla, lo que permite una mejor disrupción de gránulo [288]. De esta manera, se da lugar a una fuerte interacción entre el almidón, el glicerol y el agua, produciendo una adecuada plastificación del material [286].

El TPS T150, que se muestra en la Figura IV.16-g, exhibe grietas en la superficie del material, lo que indican una rigidización de la microestructura del material. Este fenómeno se debe a que el agua se evapora en mayor cantidad que en las mezclas anteriores, debido a la temperatura de procesamiento [281], [290]. También se observan nuevas estructuras en la superficie del material (ver las flechas rojas en la Figura IV.16-g). Xie (2014) atribuye este fenómeno a una degradación térmica durante la extrusión, que afecta en mayor medida a las moléculas de amilopectina, produciendo una recristalización de la las mismas [281], [284]. La aparición de estas estructuras en la superficie del material está ligado a la alta temperatura del proceso. En esta condición, las cadenas de amilopectina interactúan entre sí, produciendo una recristalización al enfriarse, lo que da como resultado una estructura más rígida y cristalina [282], [291]. Además, las altas temperaturas a las que está sometido el material, pueden estar rompiendo las cadenas de amilosa, lo que facilitaría un reordenamiento de las mismas al enfriarse [1]. La degradación térmica se comprueba con el cambio de color del material, como se discutió previamente [281], [282]. Estas estructuras cristalinas también se observaron en otros trabajos, al estudiar un termoplástico comercial del tipo Mater-Bi [273]

Para complementar la información obtenida a través de la microestructura, las implicancias de la temperatura en las propiedades del material, fue estudiada mediante su caracterización mecánica, que se presenta a continuación.

3.3. Caracterización mecánica

En la Tabla IV.9 se indican las propiedades mecánicas obtenidas del ensayo de resistencia a la tracción y la tenacidad calculada a partir del área bajo la curva tensión-deformación. En la Figura IV.17 se presenta la curva típica de tensión – deformación de los diferentes materiales estudiados.

Tabla IV.9. Propiedades mecánicas a tracción de los TPS obtenidos a diferentes perfiles de temperaturas de extrusión

Formulación	Modulo elástico (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)	Tenacidad (kJ/m ³)
T70	12.6 ± 1.5 ^a	0.17 ± 0.11 ^a	4.5 ± 1.8 ^a	7 ± 3 ^a
T90	20.4 ± 1.9 ^b	0.42 ± 0.03 ^a	5.5 ± 0.4 ^{a,b}	12 ± 1 ^a
T100	5.1 ± 0.3 ^c	0.45 ± 0.03 ^{a,c}	22.2 ± 2.1 ^{a,b}	60 ± 2 ^a
T110	4.4 ± 0.3 ^c	1.07 ± 0.21 ^b	34.4 ± 6.3 ^b	304 ± 14 ^a
T130	5.2 ± 0.7 ^c	0.76 ± 0.07 ^{b,c}	70.1 ± 4.3 ^c	380 ± 53 ^a
T150	32.2 ± 2.7 ^d	3.28 ± 0.20 ^d	169.5 ± 30.1 ^d	4832 ± 535 ^b

^{a-d} Diferentes letras en la misma propiedad indican diferencias estadísticamente significativas entre los materiales ($p < 0.05$)

En cuanto al módulo de Young se puede ver que los materiales T70, T90 y T150 presentan un módulo de hasta seis veces mayor que los materiales T100, T110 y T130. En T70 y T90, el motivo de esta rigidización se explica por la presencia de los gránulos de almidón no plastificado en la matriz de TPS, como se constató por las micrografías MEB (Figura IV.16-a y Figura IV.16-b). Estos gránulos de almidón podrían estar actuando como rellenos o cargas. De acuerdo con Chang *et al.* (2010), quienes estudiaron mezclas de TPS con nanopartículas de celulosa, las partículas de relleno actúan reforzando la estructura del TPS, debido a una buena interacción con la fase matriz [292]. De este modo, la buena interacción entre gránulos de almidón y el TPS produce un aumento en el valor del módulo elástico. Sin embargo, los gránulos también constituyen puntos de concentración de tensiones, los cuales, sumados a la baja homogeneidad de los materiales T70 y T90, disminuyen el alargamiento a la rotura y la resistencia máxima comparados con los materiales procesados a mayores temperaturas.

En el T100 las bajas propiedades mecánicas, módulo de Young y la resistencia máxima, se explican por las porosidades presentes en su estructura del material, debidas a la evaporación del agua de la mezcla cuando se extruyó el material, como se verificó en el análisis SEM. Estos poros actúan como concentradores de tensiones, lo que hace que el material posea bajas resistencia a la tracción y en general pobres propiedades mecánicas [280]. No obstante, el incremento en el valor del alargamiento a la rotura indica que, a esta temperatura, en el material ha comenzado a plastificar. Similar comportamiento se observa en los materiales T110 y T130, donde se verifica el fenómeno de plastificación del almidón, debido a que el valor de alargamiento a la rotura es mucho mayor que para los materiales procesados a temperaturas más bajas. No se encontró diferencias significativas ($p > 0.05$) para los valores de módulo y resistencia máxima de T100, T110 y T130, respectivamente. Por otro lado, el alargamiento a rotura de T130 es estadísticamente mayor ($p < 0.05$) al alargamiento a la rotura de T100 y T110.

La similitud en los valores de propiedades mecánicas y la homogeneidad de la superficie vista en las micrografías MEB (Figura IV.16), indican que los materiales plastifican a temperaturas mayores a 100 °C. Estas condiciones de procesamiento permiten que los gránulos de almidón se rompan por acción de la cizalla dada por el proceso de extrusión y la temperatura (dando lugar a la disrupción del gránulo) y se produzca una mayor interacción entre el plastificante y las cadenas del almidón, lo que conlleva a una mejor plastificación del material [282], [293],

El material T150 es el que mejores propiedades mecánicas presenta entre todas las muestras estudiadas (valores de módulo, resistencia a la tensión y elongación a rotura mucho más altos). Como se vio en las micrografías MEB (Figura IV.16), T150 exhibe dominios cristalinos, los cuales aumentan la resistencia a la tensión y el módulo del material. Además, debido a las condiciones de extrusión, el material se plastifica completamente, lo que contribuye a que la elongación a la rotura de este material sea máxima, comparada con aquellos materiales procesados a temperaturas más bajas. Estas estructuras cristalinas actúan como elementos de refuerzo. Según Aji P. *et al.* (2002), también se produce un efecto entrecruzante (entre la parte amorfa y cristalina) que mejora las propiedades mecánicas del material [294]. En consecuencia, cuando el material es sometido a una deformación por tracción, los dominios cristalinos y las cadenas del polímero se reorientan en la dirección de la tensión aplicada y se produce un endurecimiento por deformación. Como resultado, la tenacidad del material aumenta [295]. Es así como, si se comparan los valores de tenacidad, presentados en la Tabla IV.9, T150 reporta un valor de $4832 \pm 535 \text{ kJ/m}^3$, respecto a $380 \pm 53 \text{ kJ/m}^3$ de T130. El menor valor de tenacidad se reporta para T70, debido a las fallencias de plastificación, bajo las condiciones de extrusión respectivas.

Finalmente, en la Figura IV.17 se representa una curva promedio tensión-deformación de las mezclas estudiadas. En esta figura se puede verificar que, pese a que T110 y T130 presentan valores cercanos de tenacidad, el efecto de plastificación se puede evidenciar en la forma de las respectivas curvas. T110 tiene un comportamiento de un material mucho más rígido (alta resistencia a la tensión y menor elongación a rotura), mientras que T130 presenta una curva típica para un material plastificado (bajo módulo y mayor elongación máxima). Para ambos materiales, el módulo no presenta diferencias significativas ($p > 0.05$) (ver la Tabla IV.9). Para el caso de T100, este material también presenta una forma de la curva de un material plastificado. Sin embargo, la presencia de porosidades en la mezcla, le restan propiedades al material. Indudablemente, en la Figura IV.17, se corroboran que las mejores propiedades de las mezclas estudiadas las presenta T150. De esta manera se comprueba que a temperaturas mayores a 100 °C, bajo las condiciones descritas en este trabajo, el TPS es capaz de plastificar, aun cuando se prefieren temperaturas entre a 130 °C y 150 °C, en función de las propiedades requeridas del material final.

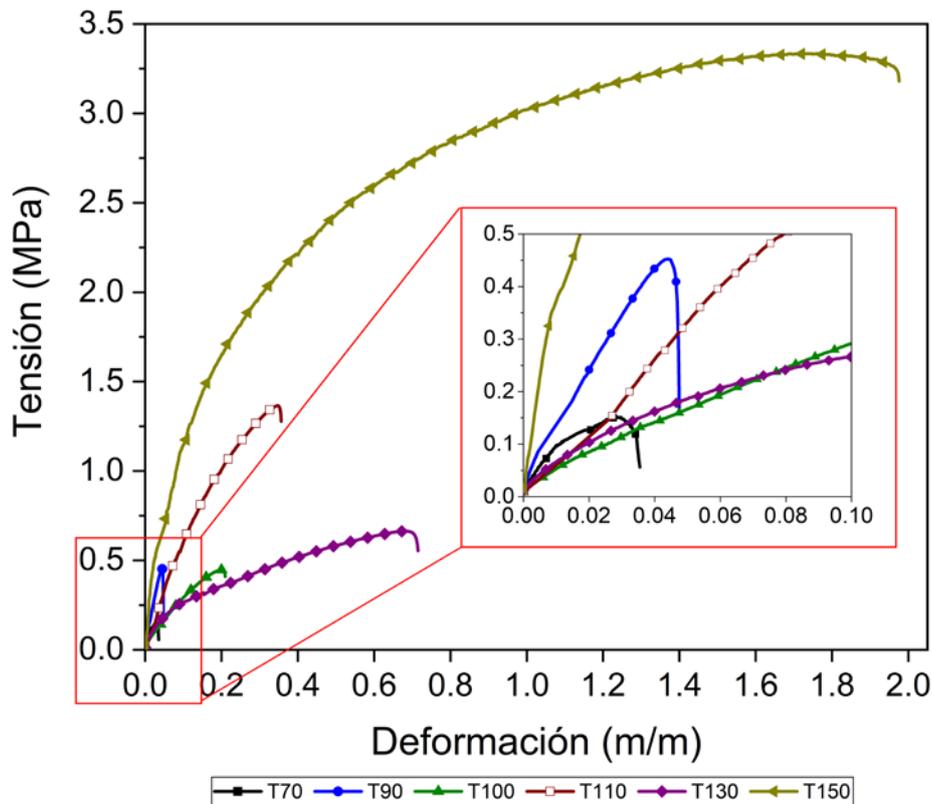


Figura IV.17. Curva esfuerzo-deformación típica obtenida del ensayo de Resistencia a tracción de los filamentos de TPS procesados a diferentes perfiles de temperatura

3.4. Caracterización térmica y termomecánica

En la Figura IV.18 se presenta una comparación entre las curvas de descomposición térmica del TPS procesado a diferentes temperaturas y el almidón puro. Para todos los materiales analizados, en la Figura IV.18-a, se puede ver que la curva de degradación térmica (TGA) presenta tres etapas de descomposición. Para el caso del almidón puro, de acuerdo con Paridah *et al.* (2016), la primera etapa se produce hasta 120 °C, y corresponde a la evaporación del agua libre del almidón [282]. En esta curva (línea continua de color azul), después de una pérdida inicial de masa, la curva se mantiene constante sin pérdida de masa entre 160 °C y 290 °C.

Para el caso de los materiales plastificados a diferentes temperaturas (TPS), los límites de las etapas de composición se localizan a más altas temperaturas que aquellas para el almidón puro. La primera etapa, por ejemplo, se extiende hasta temperaturas de 290

°C. En esta etapa se puede ver que la degradación se produce en dos pasos. Yunos y Rahman (2011), atribuyen este fenómeno al efecto del glicerol en los polímeros basados en almidón [296]. Para todos los TPS procesados, la pérdida de material debida a la evaporación del agua libre en el material se encuentra en el rango de temperaturas desde 35 °C hasta 160 °C, mientras que entre 160 °C y 290 °C se considera que se produce la pérdida del agua ligada del material [282], [297], junto con la evaporación del glicerol que inicia en 200 °C y finaliza alrededor de los 300 °C [296], [298]. De este modo, en la primera etapa de degradación térmica, los plastificantes (agua y glicerol) son eliminados de la estructura del TPS.

En la segunda etapa de descomposición térmica, que va desde 290 °C hasta 336 °C, se produce la rotura de las cadenas del almidón y a la oxidación de los anillos de glucosa [297]. Finalmente en la tercera etapa de descomposición, se degradan los residuos orgánicos y los residuos se convierten en cenizas [282]. La segunda y tercera etapas de descomposición térmica son similares para todos los TPS estudiados, con ligeras variaciones en la forma de la curva y los rangos de temperatura ligados al perfil de temperatura al que fueron procesados. Finalmente, en la Figura IV.18-a se puede observar que existe una diferencia muy marcada entre los TPS estudiados y el almidón puro, debido a la acción del plastificante en las cadenas de amilosa y amilopectina, lo que le confiere mayor resistencia térmica. De esta manera, se puede corroborar que los materiales han plastificado. Llama la atención que, para el caso de los TPS T130 y T150, se observa que, en la primera etapa, la pérdida de masa de estas mezclas es menor que los otros materiales analizados.

Para ampliar esta observación, en la Tabla IV.10 se reportan los valores de temperatura de inicio de degradación térmica ($T_{5\%}$), la temperatura de fin de la degradación térmica ($T_{90\%}$) y la temperatura de máxima velocidad de degradación (T_{max}), la cual se determinó con el pico de la gráfica de la primera derivada de la curva TGA (DTG) que se observa en la Figura IV.18-b.

En la Tabla IV.10, con base en los valores de $T_{5\%}$, se observa que la estabilidad térmica del material incrementa con el incremento del perfil de temperaturas de extrusión. Una excepción de esta tendencia es el material procesado a 100 °C (T100), en el cual la temperatura de inicio de degradación es mucho menor que las otras formulaciones estudiadas. Como se discutió previamente, durante el proceso de extrusión se observó la pérdida por evaporación de agua a la salida de la máquina. Por tanto, el material se torna más inestable térmicamente debido a que el agua alcanza su punto de ebullición y se evapora rápidamente de la estructura, por lo que se genera mayor volumen libre dentro del material. Además, existe una menor posibilidad de que el agua gelatinice completamente al almidón, lo que lo vuelve más susceptible a la degradación térmica [280].

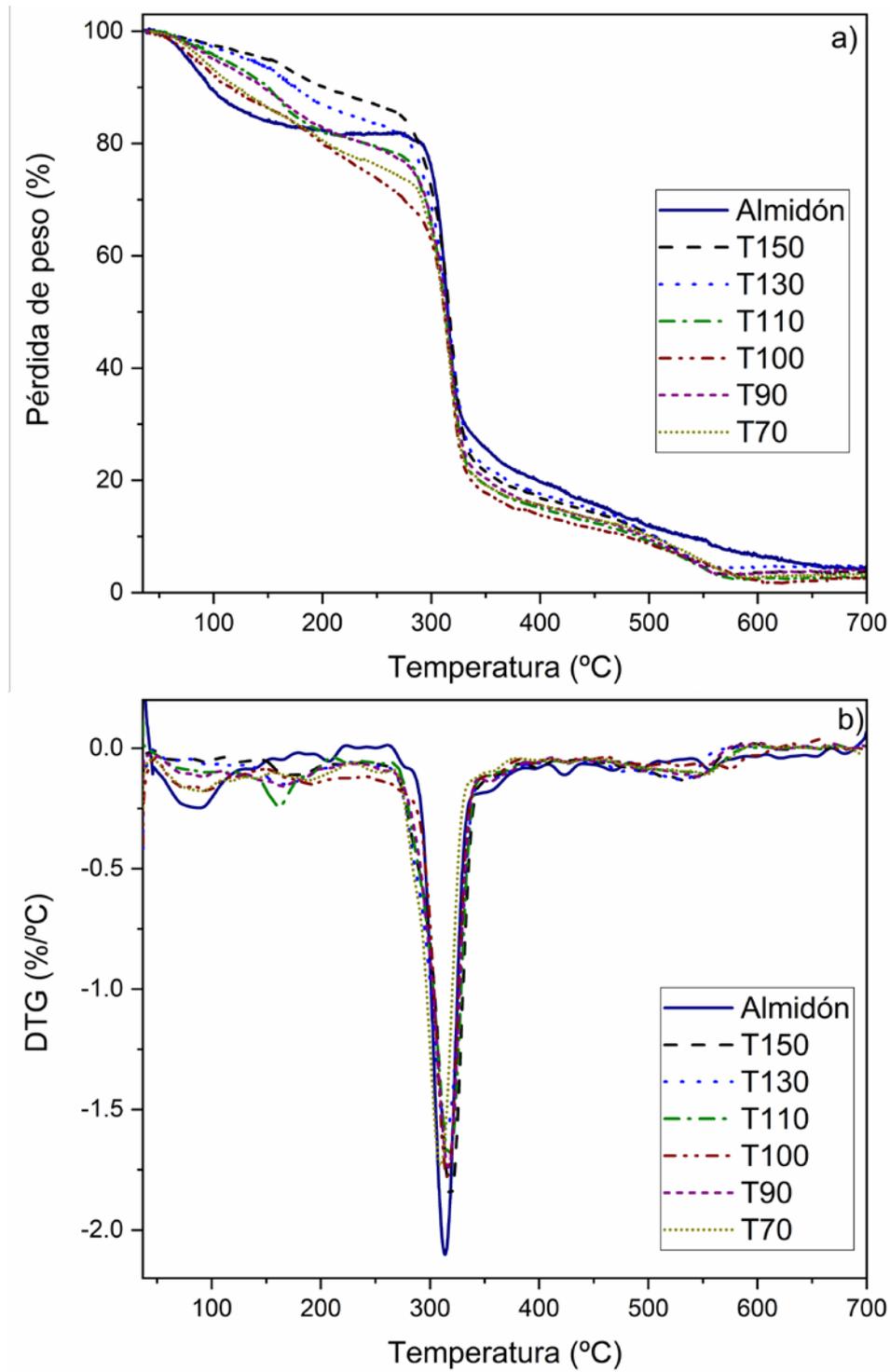


Figura IV.18. Curvas del ensayo de termogravimetría: a) TGA y b) DTG, para almidón puro y los TPS procesados a diferentes perfiles de temperaturas

Tabla IV.10. Temperatura de inicio de degradación ($T_{5\%}$), temperatura de máxima velocidad de degradación (T_{max}) y temperatura final de degradación ($T_{90\%}$) para el almidón puro y los TPS obtenidos a diferentes perfiles de temperaturas de extrusión

Formulación	$T_{5\%}$ (°C)	T_{max} (°C)	$T_{90\%}$ (°C)
Almidón	76.6	314.5	532.7
T70	89.5	316.0	501.9
T90	100.7	317.1	494.6
T100	82.5	317.9	479.1
T110	107.7	319.6	489.6
T130	130.1	316.7	505.6
T150	150.5	317.6	504.2

El incremento en la estabilidad térmica confirma el correcto proceso de plastificación del TPS. Conforme a lo discutido anteriormente, si aumenta el perfil de temperaturas de procesamiento, la ruptura de gránulo mejora, de manera que aumenta la cantidad de gránulos de almidón que plastifican durante el proceso. De este modo, las cadenas de almidón tienden a interactuar entre sí por lo que se requerirá mayor temperatura para degradar la estructura del material, lo que da lugar a una mayor resistencia térmica [282], [290]. Para el caso particular de T150, la $T_{5\%}$ es alrededor de 15 % y 60 % más alta que para T130 y T70, respectivamente. Esto se debe a la presencia de las estructuras que han recristalizado en el material, previamente observadas en SEM. Estas estructuras confieren mayor estabilidad térmica ya que requieren mayor temperatura para degradarse.

En la segunda y tercera etapas, cuando se da inicio al proceso de descomposición de las cadenas, no se observaron cambios considerables en la T_{max} ni en la $T_{90\%}$ para los materiales plastificados (TPS). Esto se debe a que después de la evaporación de los plastificantes (agua y glicerol, a partir de 290 °C) la estructura y composición de los materiales es la misma en todos los casos. Sin embargo, para el caso del almidón puro (sin plastificar) la estabilidad térmica es mayor en estas etapas, debido a que el gránulo no ha sido sometido a procesos de disrupción (extrusión y temperatura), por lo que requiere mayor temperatura para su degradación final, como se muestra en la $T_{90\%}$ de la Tabla IV.10.

En la Figura IV.19 se presentan las curvas calorimétricas obtenidas del segundo calentamiento del DSC para los diferentes TPS obtenidos. Las transiciones térmicas del TPS reportadas en bibliografía, para sistemas almidón-glicerol [299]–[301], no son fácilmente observables por esta técnica, en los materiales analizados. De acuerdo con Averous y Boquillon (2004) y Averous *et al.* (2001), a la temperatura de transición vítrea, el TPS presenta una caída baja de la capacidad calorífica, por lo que, a veces, la transición vítrea de este material resulta difícil de detectar mediante un análisis DSC

[97], [302]. Para el rango de temperaturas analizado (-50 a 170), la bibliografía indica que existe una transición térmica correspondiente a la fase rica en almidón (denominada relajación α), cuya temperatura de transición (T_{α}) se encuentra entre 34 y 70 °C y que varía dependiendo del contenido de glicerol y de la cantidad de humedad presente en el material [300], [303], [304].

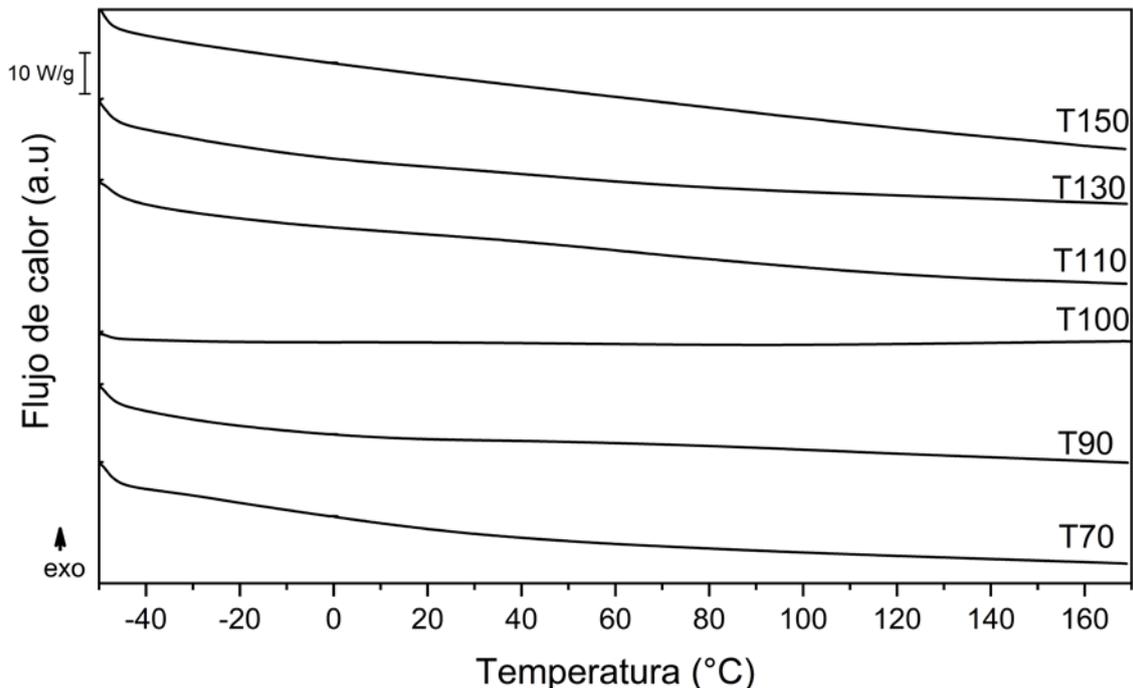


Figura IV.19. Curvas del segundo calentamiento del ensayo de DSC para los TPS obtenidos a diferentes perfiles de temperatura.

Para verificar la presencia de estas transiciones térmicas, se realizó un ensayo dinámico mecánica DMTA [97]. Los resultados de este análisis se presentan en la Figura IV.20, medidos mediante la variación del factor de pérdida, determinado mediante la $\tan(\delta)$; y del módulo de almacenamiento (G') en función de la temperatura de ensayo, para todos los materiales formulados en este estudio. Las curvas de $\tan(\delta)$ (Figura IV.20-a) muestran un sistema heterogéneo que presenta dos relajaciones (picos), el primero entre -60 °C y -40 °C (relajación β) y el segundo entre 20 °C and 40 °C (relajación α). Esta heterogeneidad de los TPS estudiados se debe a la separación de las fases presentes en el material, la cuales son dominios ricos en glicerol (relajación β) y dominios ricos en almidón (relajación α) [300], [301], [305], [306]. De este modo, cada pico se denomina T_{β} y T_{α} , respectivamente, siendo T_{β} una transición secundaria del TPS y T_{α} la transición primaria [306], [307].

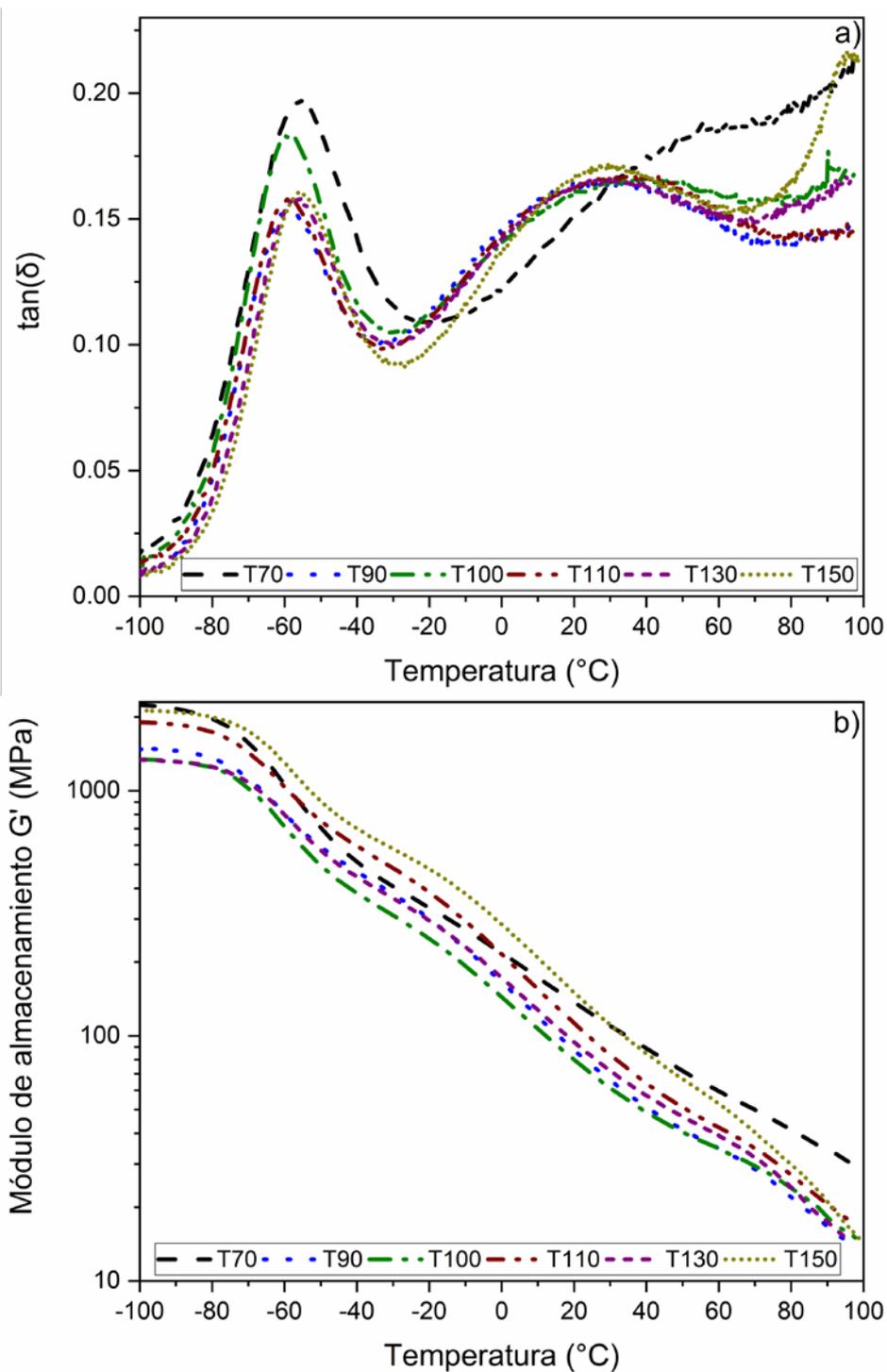


Figura IV.20. a) factor de pérdida y b) módulo de almacenamiento, obtenidos mediante el ensayo de DMTA para diversos TPS con 25 % de glicerol y 10 % de agua, procesados a diversos perfiles de temperatura de extrusión

No se encontraron diferencias en T_{β} (localizada alrededor de -57°C) y en T_{α} (localizada alrededor de 30°C) para las formulaciones T90, T100, T110, T130 y T150. Sin embargo,

T70 muestra un pico de T_{α} ancho y poco definido, mientras que la temperatura final del pico de T_{β} es 10 °C mayor que para los otros TPS. Este comportamiento muestra que el almidón no fue completamente plastificado bajo las condiciones de procesamiento de T70. Además, se puede inferir que cuando la temperatura es mayor a 90 °C en el proceso de extrusión, el efecto del cambio de perfil de temperaturas en las transiciones térmicas (T_{α} y T_{β}) de los TPS es insignificantes.

La anchura del Segundo pico observable en la Figura IV.20-b (que corresponde a la transición T_{α}), para todos los TPS estudiados, concuerda con lo reportado en bibliografía [97], [300]. Esto es, la anchura de los picos indica una gran polidispersidad de los materiales debido a las diversas longitudes de cadenas del polímero TPS. Esto explica la baja definición de las transiciones térmicas detectada en las curvas del ensayo de DSC, y por tanto refiere a que estas transiciones solo pueden ser observadas de manera clara mediante ensayos de DMTA [196], [303].

Respecto a la variación del módulo de almacenamiento (G'), presentado en la Figura IV.20-b, las dos relajaciones identificadas para este material, β y α , conllevan a dos caídas del módulo G' en -63 °C y 25 °C respectivamente, en todos los materiales estudiados. Estas caídas de módulo representan una reducción de la rigidez del TPS en dichas temperaturas [193]. Las curvas de G' muestran que entre -100 °C y 25 °C, el material T150 tiene los valores de módulo de almacenamiento más altos entre las formulaciones estudiadas, seguido por T70 y T110. Sin embargo, en temperaturas sobre 30 °C, el G' de la formulación T150 cae de manera constante hasta alcanzar valores similares a las otras formulaciones, debido a se alcanzó la T_{α} . En contraste, el material T70 no pierde módulo G' de manera tan abrupta como su símil T150 (a temperaturas mayores a 30 °C), debido a que, en este material no se alcanzó la plastificación del almidón a TPS y, por tanto, el material no presenta un comportamiento termoplástico. Estos resultados confirman el efecto de plastificación alcanzado en los materiales cuyos perfiles de temperatura de extrusión son mayores a 100 °C, discutido anteriormente.

3.5. Absorción de agua

En la Figura IV.21 se presentan las curvas absorción de agua de los TPS obtenidos a diferentes perfiles de temperatura mediante un proceso de extrusión. Se puede observar que todos los materiales estudiados presentan una absorción de agua inicial muy rápida dentro de los primeros 15 minutos de ensayo. Como indica Hoffman (2012), el comportamiento determinado para los TPS de estudio se explica por la naturaleza hidrófila de los materiales empleados, almidón y el glicerol. De este modo, el agua que ingresa al material interactúa con los grupos hidrófilos, produciendo una hidratación de la estructura [308].

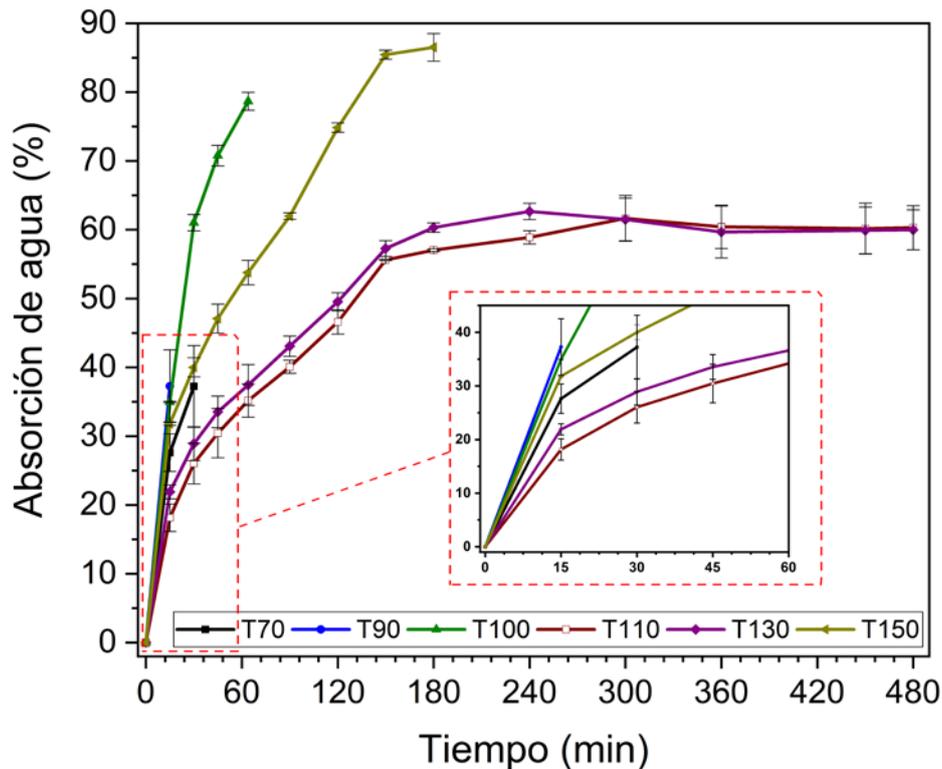


Figura IV.21. Resultados del ensayo de absorción de agua de los TPS obtenidos a diferentes perfiles de temperatura

A partir de los 15 minutos de ensayo, el comportamiento de los materiales estudiados frente a este ensayo se puede dividir en tres grupos. Primero, se encuentran los materiales T90 y T70, los cuales presentaron un máximo de 37 % de absorción de agua, a los 15 y 30 minutos de ensayo, respectivamente. Ambos materiales sufrieron rupturas de las probetas de ensayo debido al hinchamiento por absorción de agua. Luego, se encuentran los materiales T110 y T130, los cuales alcanzan el equilibrio de absorción de agua a 60 %, a los 360 minutos (6 horas) de ensayo. Estas dos formulaciones no sufrieron roturas por hinchamiento durante el ensayo. En el tercer grupo se encuentran los materiales T100 y T150, los cuales también fallaron (rotura por hinchamiento) a los 64 minutos con un porcentaje de absorción de agua de 78 % y a los 180 minutos con un porcentaje de absorción de agua de 86 %, respectivamente.

Las fallas detectadas durante el ensayo, para los materiales T70, T90, T100 y T150, se producen dado que, después de la hidratación rápida de los TPS durante los primeros 15 minutos, el agua continúa ingresando en el material y ocupa el volumen libre existente entre las cadenas. Cuando el volumen libre se llena, las cadenas alcanzan un límite en el que ya no pueden expandirse y a su vez producir un hinchamiento general del material, pero debido a la fuerza osmótica de las cadenas, el agua continúa ingresando a la estructura y sobrepasa el volumen libre existente, lo que produce un

sobre hinchamiento de la estructura del material, y el consecuente colapso o falla por hidratación [308], [309].

El comportamiento diverso de los materiales detectado para este ensayo permite corroborar la influencia del perfil de temperaturas de extrusión en el proceso de plastificación del almidón en TPS. Por un lado, los materiales T70 y T90 no habían alcanzado una plastificación completa del almidón, como se discutió anteriormente. Por este motivo, ambas formulaciones sufren fallos de la estructura de los materiales de manera prematura, durante la absorción de agua. En el caso de los materiales T100 y T150, cuyas estructuras se plastificaron completamente (como muestra la Figura IV.16-d y la Figura IV.16-g), la absorción inicial de agua es mayor que en los otros TPS, alcanzando alrededor del 80 %. Esto se explica ya que en el material T100, la estructura presenta porosidades que aumentan el volumen libre en el material y permiten el ingreso rápido de una mayor cantidad de agua [308], [309]. No obstante, estos mismos orificios disminuyen la resistencia al hinchamiento, por lo que la estructura del material colapsa a los 64 minutos de ensayo. Por otro lado, el material T150 absorbió agua hasta un 86 % de su peso, ya que presentó un alto alargamiento a la rotura (como se muestra en los valores de la Tabla IV.9) lo que permitió una mayor difusión del agua dentro de su estructura antes de romperse [310], [311]. La rotura por hinchamiento del material puede estar ligada a la disminución en la movilidad de las cadenas de amilopectina en este TPS (lo que producen rigidez del material hinchado), debido a la formación de estructuras cristalinas, previamente discutidas (ver flechas rojas en la Figura IV.16-g) [309]. Por su parte el T110 y T130 presentan una menor absorción de agua que el T150, debido a que tienen menor volumen libre, pero al mismo tiempo son los únicos TPS que alcanzaron el equilibrio de absorción. Esto se debe a la ductilidad las cadenas del material, las cuales pueden recuperar su forma después del hinchamiento máximo [312]. Estos resultados corroboran que el proceso de plastificación es estos materiales se dio correctamente, concordando con los resultados obtenidos para las otras propiedades discutidas anteriormente.

4. Gum rosin and derivatives to modify the properties of thermoplastic starch

4.1. Mechanical properties

TPS was successfully produced from corn starch plasticized with glycerol and water and then it was further used to prepare TPS-resin blends by melt extrusion using GR and GR derivatives. Both, neat TPS as well as each TPS-resin compounding were further processed by injection moulding. Injected moulded samples of TPS-resin blend formulations were successfully obtained without any change in the injection moulding processing parameters with respect to neat TPS.

Injection moulded materials for rigid packaging are required to high mechanical performance to overcome the processability to successfully obtain injected moulded parts as well as during service. Thus, tensile tests measurements to up-to-rupture were assayed on injected TPS and TPS-resin blend formulations, and the results are shown in Table IV.11.

Table IV.11 Tensile and hardness properties of TPS and TPS-resin formulations

Material	Young's Modulus (MPa)	Tensile Strength (MPa)	Elongation at Break (%)	Hardness (Shore D)
TPS	11.93 ± 0.30 ^a	2.00 ± 0.15 ^a	63.46 ± 6.93 ^a	17 ± 1 ^a
TPS-GR	13.04 ± 1.48 ^{a,b}	1.33 ± 0.06 ^{b,d}	84.28 ± 6.56 ^b	15 ± 1 ^b
TPS-CM	13.25 ± 0.89 ^{a,b}	1.25 ± 0.05 ^b	67.62 ± 6.38 ^{a,b}	16 ± 1 ^b
TPS-LF	18.46 ± 1.82 ^b	1.70 ± 0.06 ^{c,d}	53.49 ± 5.50 ^a	19 ± 1 ^c
TPS-RD	13.35 ± 1.51 ^{a,b}	1.25 ± 0.03 ^b	70.58 ± 7.34 ^{a,b}	15 ± 1 ^b
TPS-UG	12.90 ± 4.13 ^a	1.58 ± 0.04 ^d	60.23 ± 4.96 ^a	19 ± 1 ^c

^{a-d} Different letters within the same property show statistically significant differences between formulations ($p < 0.05$)

The results show that TPS is a brittle polymer with a Young's modulus of 11.93 MPa, a tensile strength of 2 MPa and a strain at break of 63.46 %. Young's modulus of TPS-GR, TPS-CM, TPS-RD and TPS-UG have no statistical differences among them neither with TPS ($p > 0.05$). TPS-LF is the only formulation that presents a statistically higher modulus respect to the TPS ($p < 0.05$), indicating a stiffening effect due to LF addition to the TPS matrix. These results show that LF increased the mechanical properties in the formulation due to a reinforcement effect, which increases the TPS modulus by 55 %. This reinforcement effect is because LF increment the cohesion between the starch

phases [273]. The ester groups in LF interacted with the starch hydroxyls groups by hydrogen bonding interactions which leads to the compatibilization of both components [313]. In chapter IV.5, we have blended Mater-Bi type bioplastic (Mater-Bi NF 866 which is composed of TPS, polybutylene adipate-co-terephthalate (PBAT) and poly(ϵ -caprolactone) (PCL) with LF and we observed that 10 wt.% was not able to significant improve the Young's modulus of the neat polymeric matrix, while it requires higher amounts (i.e.: 15 wt.%) to significant increase it [233]. The higher Young's modulus obtained here shows that LF possess good miscibility with starch matrix. In fact, in a deeper microscopic analysis it was observed that LF not only possess good miscibility with starch phase of Mater-Bi NF 866, but also it was able to increases the miscibility between the semi-crystalline and the amorphous phases of thermoplastic starch (TPS) [273].

The TPS tensile strength was significant reduced when all the additives were incorporated to the polymeric matrix, being TPS-LF and TPS-UG the formulations with the highest tensile strength among the studied samples. Regarding the flexibility of the materials, the results show that the elongation at break significant ($p < 0.05$) increased only when unmodified GR was added to the TPS matrix. GR act as a plasticizer as it increased neat TPS elongation at break in 43 %. The plasticizing effect of gum rosin has been already observed for other bioplastics such as PLA [162], PCL [268] and Mater-Bi NF 866 [233]. Meanwhile, the other gum rosin derivatives produce no significant effect on the elongation at break of neat TPS ($p > 0.05$).

Hardness properties of TPS and the formulations with GR and rosin derivatives were also measured and results are shown in Table IV.11. All the formulations presented significant differences with TPS Shore D hardness ($p < 0.05$). While the addition of a esters resin (LF or UG) increased TPS hardness in 12 %, the rest of the resin additives (GR, CM, and RD) reduced TPS hardness in 12 %. Comparing these results with those previously obtained for Mater-Bi NF 866 blended with 10 wt.% of GR and LF, it was observed that GR decreased the Shore D values of Mater-Bi NF 866 (around 8 %), but it was maintained in Mater-Bi blended with 10 % of LF [233]. These results confirm ones again the good miscibility of LF with starch polymeric matrix.

The typical stress-strain curves of the materials with the toughness values of each formulation are shown in Figure IV.22. It was found that the addition of either GR or rosin derivatives significantly reduced the TPS toughness ($p < 0.05$). The results show that GR has the highest toughness among the studied formulation and that the toughness presents no statistical differences when LF or RD were added ($p > 0.05$). It is important to notice that TPS-LF presents statistically the same elongation at break and a higher Young's modulus than neat TPS (Table IV.11). Therefore, LF provides the highest strength between the studied materials. The same tendency was exhibit by UG since it is an ester of gum rosin. On the other hand, GR statistically maintains TPS Young's modulus and increase its elongation at break. Thus, TPS-GR would withstand greater

tension that neat TPS. The other modified gum rosin additives (CM and RD) exhibit similar behaviour than GR. These results confirm a stiffening and a plasticisation effect produced by LF and GR addition, respectively.

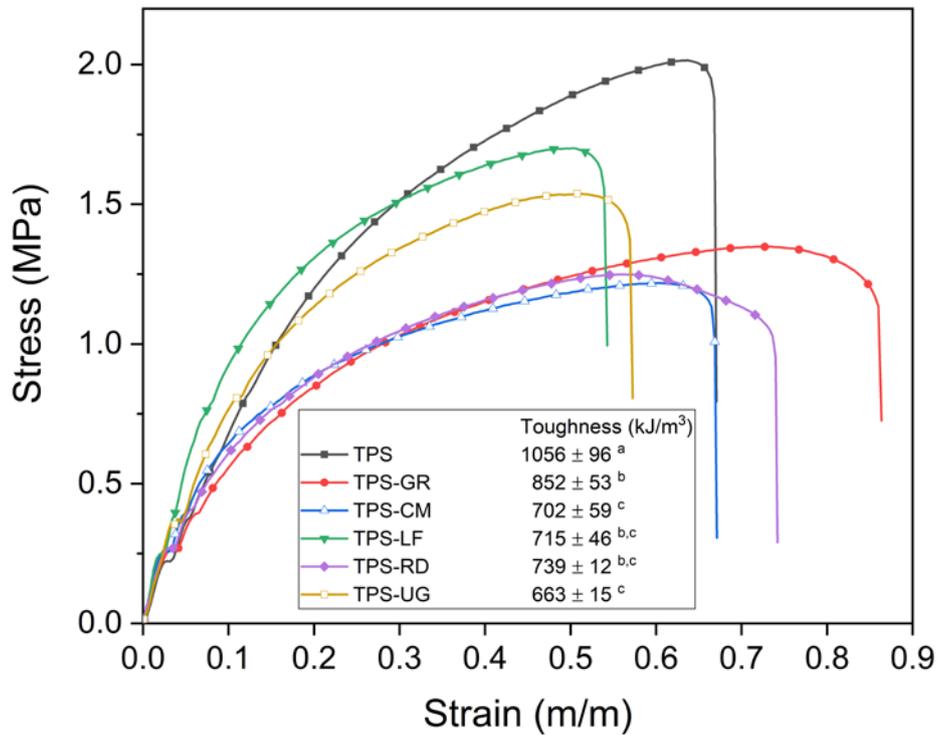


Figure IV.22. Stress-strain curves of TPS and TPS-resin blend formulations with the toughness values

a-d Different letters within the same property show statistically significant differences between formulations ($p < 0.05$)

4.2. Thermal properties

The DSC curves of TPS and its TPS-resin formulations with 10 wt. % of GR and rosin derivatives are shown in Figure IV.23. T_g of TPS is dependent of glycerol and humidity content and it could be found between 34 °C and 70 °C [300], [303]. The studied TPS exhibits the T_g at 45.7 °C. However, the addition of gum rosin and rosin derivatives shifts the glass transition temperature to higher temperatures. For TPS-GR and TPS-RD T_g was found at 56.5 °C and 58.1 °C, respectively. Meanwhile for TPS-LF, TPS-CM and TPS-UG it was found between 70 °C and 80 °C. These results suggest that the formulations present a stiffening effect since GR and its derivatives increase the T_g values, but it was more marked in those formulations blended with UG, CM and LF. The

increase on T_g values is very interesting for several applications (*i.e.*: cup for hot beverages and/or lids for hot food).

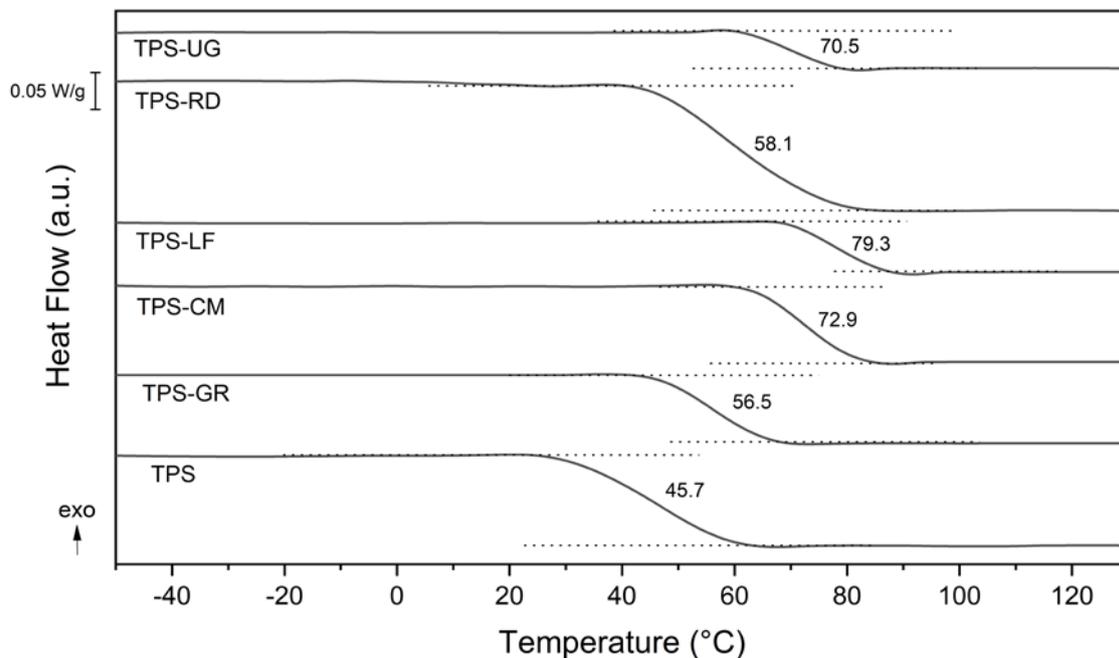


Figure IV.23. DSC second heating scan curves of neat TPS and TPS-resins blend formulations

GR and RD possess similar chemical structure (see Figura III.2). GR is mainly made up of abietane-type acid while RD is made up of pimarane-type acids and is more stable [143]. Therefore, RD side groups are not modified [143] and its chains can move freely between TPS chains lubricating them as it is known that GR does [233]. On the other hand, CM, LF and UG have chemical modifications in its chemical side groups (see Figura III.2) that difficult its mobility, mainly because they are able to interact with TPS hydroxyl groups [143], [313]. However, these modifications have different degrees. LF is a pentaerythritol ester while UG is a glycerol ester. Thus, TPS-LF would have a higher T_g than TPS-UG, as a pentaerythritol ester has higher cohesion, adhesion, viscosity at fusion and glass transition temperature than a glycerol ester. On the other hand, CM is a modified gum rosin with maleic anhydride that have reactive sites that differ from those in unmodified gum rosin [143], as CM has three carboxylic acid groups, which increases its acidity [143]. As a result, CM, LF and UG shift T_g to higher temperatures (70 °C or more). The resins with group modifications had a more marked stiffening effect. In fact, the tendency of the increment in T_g values follows the same tendency than the Young's modulus. The shifts in TPS glass transition temperatures suggest that GR and its derivatives have good miscibility with TPS matrix [273], [314]. DSC did not allow to establish differences between GR and RD. However, it is possible to determine that LF is the modified resin with the highest stiffening effect because it produced the highest displacement of T_g . In fact, it shifted the T_g of TPS from 45 °C to 79.3 °C, which is 9 °C

more than UG and 7 °C more than CM. The obtained DSC results are consistent with TPS-LF increment of Young's modulus, TPS-LF and TPS-UG increase in hardness, as well as with the plasticisation behaviour of TPS-GR, already discussed.

The thermal values at different degradations stages, determined by TGA analysis, are shown in Table IV.12. TGA curves and their derivatives (DTG) of TPS and its TPS-resin blend formulations are shown in Figure IV.24. It can be noticed that the formulated samples were more thermally stable than the neat TPS in all the degradation stages. TGA curves showed a three-step degradation process. Between 100 °C and 170 °C an initial weight loss of 12 % occurs, which is related with the bounded water content in the TPS samples [8], [315]. The onset degradation temperature ($T_{5\%}$) of TPS (Table IV.12) increased with the addition of GR and rosin derivatives. GR rises $T_{5\%}$ in 29 °C, CM in 23 °C, LF does in 25 °C, while RD and UG produce the lowest increase in $T_{5\%}$ with 16 °C and 11 °C, respectively. Therefore, the chemical structure of the additives allows them to positively interact with the TPS matrix, providing a thermal stabilizing effect [233]. Nevertheless, GR and LF create a higher protection to thermal degradation than the other additives. The increased thermal stability has been related with the positive interaction between the carbonyl groups of the pine resins and the hydroxyl groups of the starch material [316].

Table IV.12. TGA thermal parameters Onset degradation temperature ($T_{5\%}$), temperature of maximum degradation rate (T_{max}) and endset degradation temperature ($T_{95\%}$) for TPS and the TPS-resin blend formulations

Material	$T_{5\%}$ (°C)	T_{max} (°C)	$T_{95\%}$ (°C)
TPS	109.3 ± 2.1	317.3 ± 1.9	564.8 ± 2.3
TPS-GR	138.3 ± 1.9	318.3 ± 1.7	624.3 ± 2.1
TPS-CM	132.8 ± 2.0	315.8 ± 1.9	553.8 ± 1.9
TPS-LF	133.8 ± 1.9	316.3 ± 1.7	576.3 ± 2.3
TPS-RD	126.3 ± 1.8	316.8 ± 2.0	632.2 ± 1.8
TPS-UG	121.8 ± 2.0	315.8 ± 1.8	570.2 ± 2.0

The second step of degradation starts at 260 °C and it is the main degradation process. In this step the degradation is produced because of the depolymerization of starch [315], that is the cleavage of ether linkages in starch backbone and it is also related with the degradation of the starch/glycerol reach phase [8]. During this degradation step the dehydration of neighbouring hydroxyl groups in the glucose ring take place, resulting in the formation of C-C bonds or breakdown of the glucose ring with the further formation of aldehyde end groups [317]. DTG show that the maximum degradation temperature (T_{max}) did not present differences between all the materials with a mean value around 316 °C (316.6 ± 1.8 °C).

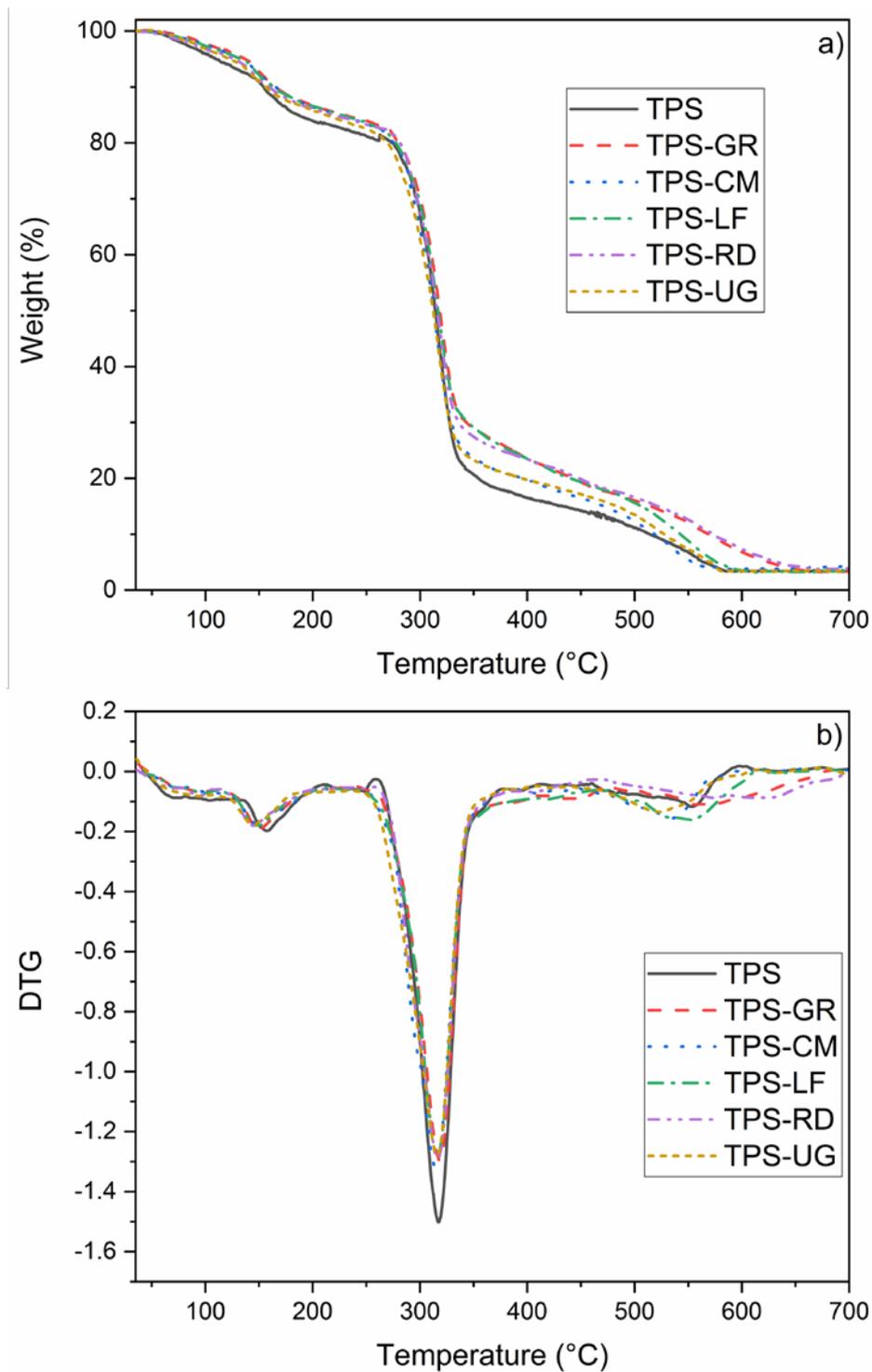


Figure IV.24 a) TGA and b) DTG curves of neat TPS and TPS-resin blend formulations

Even so, the effect in the mass loss was appreciable in the formulations than contain gum rosin and derivatives. This effect can be seen in Figure IV.24-a, at 350 °C. The TPS reports a mass loss of 20 %. In the case of TPS blended with GR, LF and RD it was

observed a reduction in the mass loss in 29 %, 29 % and 27 %, respectively. The incorporation of CM and UG to TPS showed the mass loss of TPS in 23 %. GR, LF and RD created interactions and links with TPS matrix, because of the presence of carbonyl and ester groups, which protect the polymeric matrix from thermal degradation [233]. Besides, CM produced less effect in the thermal protection because the spatial distribution of its molecules avoids the creation of a lot of links between resin and TPS matrix. It is important to notice that even when UG has carbonyl groups on its structure the effect in the thermal stability is lower than the LF which possesses one more carbonyl group and higher molecular weight. At 335 °C the final degradation step takes place, where organic residues decompose and they turn into ashes. It is seen that all the pine resins protected TPS matrix from thermal degradation, being GR, LF and RD the ones that provide the greatest stability in the end-set degradation temperature.

4.3. Microstructural characterization

The FTIR spectra comparison of neat TPS and TPS-resin blends formulations with 10 wt. % of gum rosin (GR) and rosin derivatives (CM, LF, RD, UG) is presented in Figure IV.25. The FTIR spectrum of neat TPS presents the typical absorption bands corresponding to the functional groups of starch and glycerol. The band corresponding to C-O stretching of C-O-C bond was found at 1010 cm^{-1} and 1148 cm^{-1} and the C-O stretching of pyranose rings at 926 cm^{-1} . The bounded water band was located at 1648 cm^{-1} (δ (O-H)). The O-H groups are found at 3284 cm^{-1} and C-H stretching is located at 2924 cm^{-1} [318]–[321]. The representative bands of the glycerol plasticizer were displayed at 2884 cm^{-1} (C-H), associated with the hydroxyl groups, as well as at 1416 cm^{-1} and at 1148 cm^{-1} (C-O stretching), associated with carbon-oxygen (C–O) absorption peaks characteristic of primary and secondary alcohols [318], [320], [322].

It is seen that the spectra of the formulations are similar to that of neat TPS. This is expected since the resins content is 10 wt. %. Dang and Yoksan (2015) have reported a similar behaviour when working with starch films blended with chitosan added in 0.37 - 1.45 wt.% [321]. Further, there are no significant shifts in the characteristic peaks of TPS, which indicates that the interaction with the resins is not strong enough to be detectable with this technique in accordance with Mendes *et al.* (2017) [318]. Nevertheless, two main differences can be observed in the spectra of TPS-resin blend formulations with respect to neat TPS. The first one is referred to the reduction of the -OH group band related with the bounded water, found at 3284 cm^{-1} and at 1648 cm^{-1} . A reduction in this peak indicates that when TPS is blended with resins, the -OH groups of TPS have more affinity with resins than with water. Therefore, -OH groups are involved in positive interaction with GR and/or rosin derivatives such as hydrogen bonding [321].

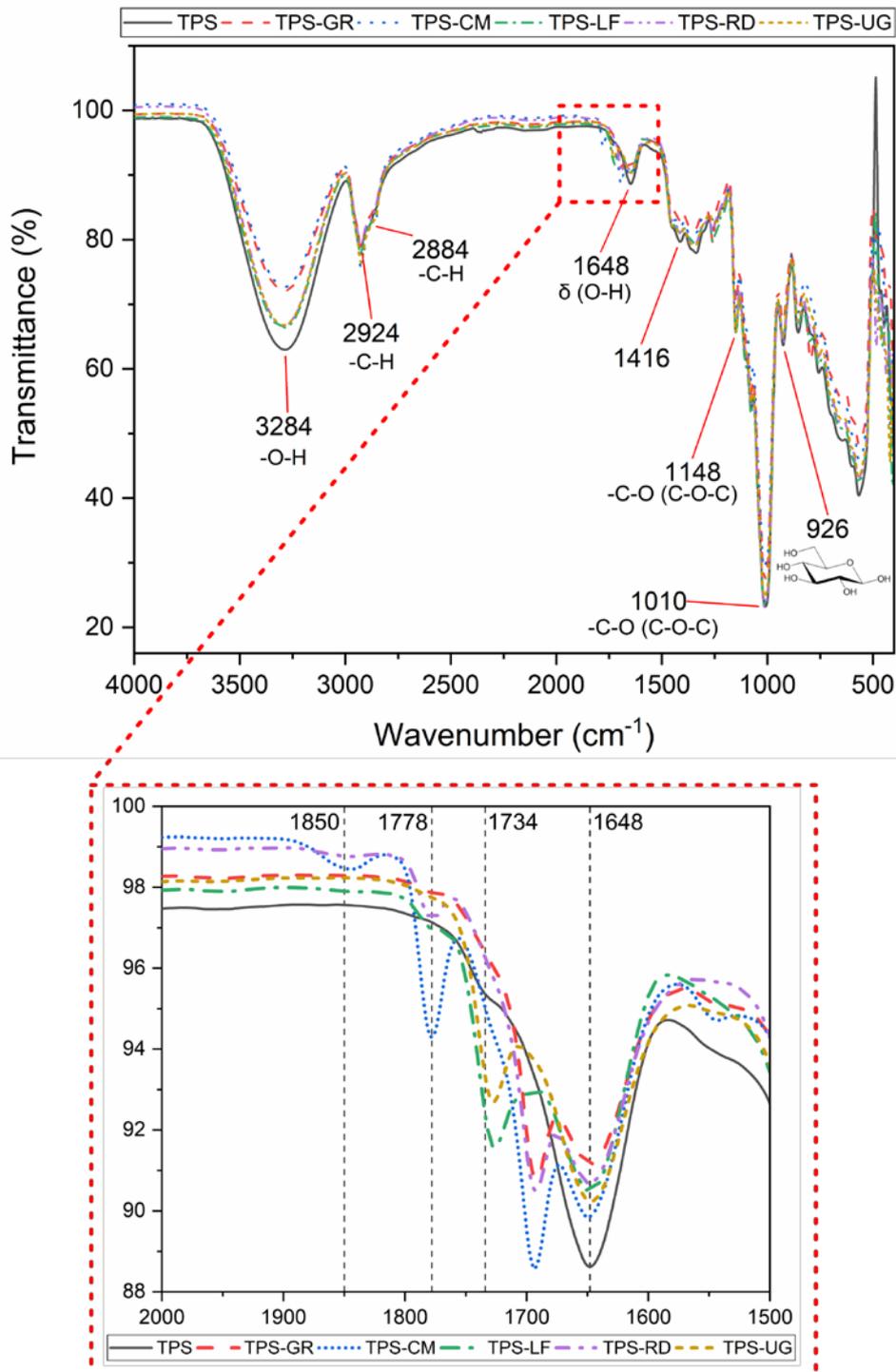


Figure IV.25. FTIR spectra with representative peaks of net TPS and its comparison with TPS-resin blend formulations. A zoom in the range between 2000 cm^{-1} and 1500 cm^{-1} is also shown.

The second difference was found in the region between 2000 cm^{-1} and 1500 cm^{-1} (see the extended area in Figure IV.25). In TPS-CM signals of -C=O stretch of maleic anhydride appeared as low intensity peaks at 1780 cm^{-1} and 1850 cm^{-1} [323]. In TPS-LF

and TPS-UG a low intensity band was found at 1727 cm^{-1} . This band is representative of the -C=O stretching of the ester group [313]. In TPS-GR and TPS-RD the peak of stretching of the carboxylic group (-C=O) is found at 1692 cm^{-1} [233]. Those displacement of carbonyl group band suggest an hydrogen bonding interactions between TPS and the respective resins [233], [324].

Finally, the morphology and microstructure of the cryofractured surfaces of TPS as well as the effect the gum rosin presence on the TPS matrix were studied by SEM, and the results are presented in Figure IV.26.

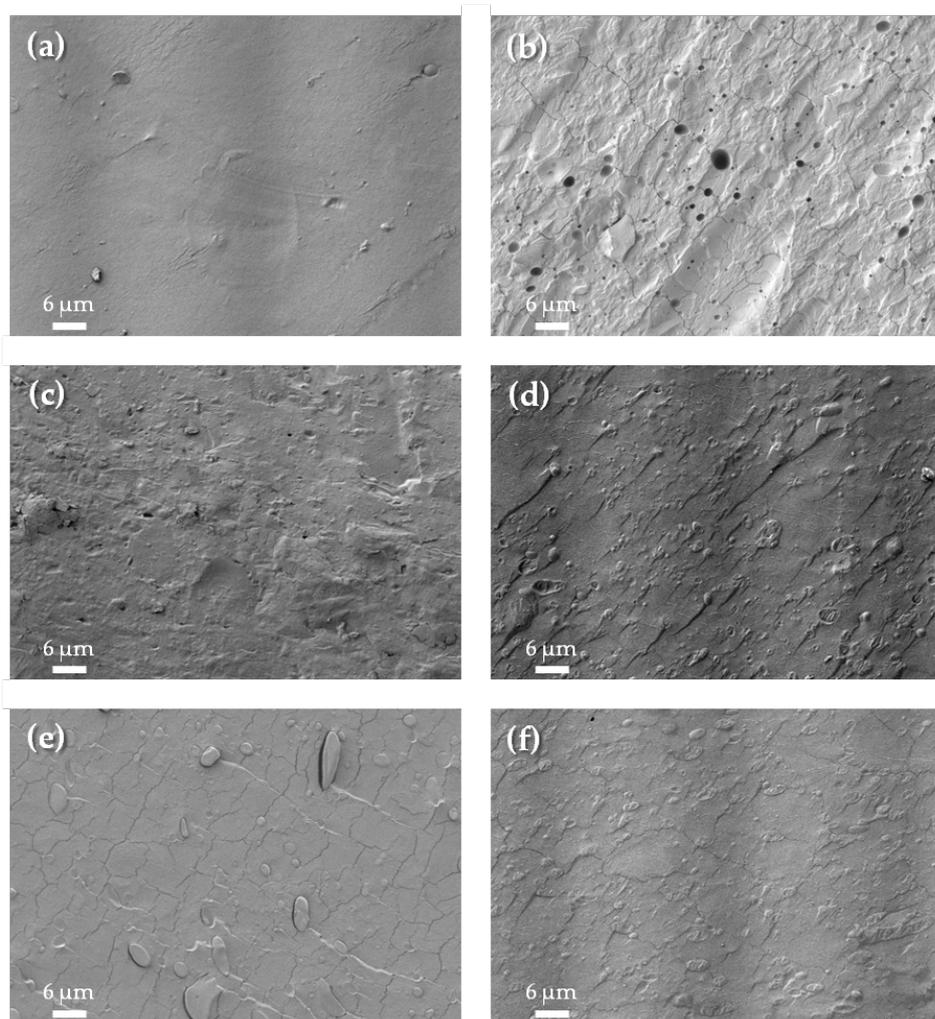


Figure IV.26. SEM images of the cryofracture surface of a) TPS, b) TPS-GR, c) TPS-CM, d) TPS-LF, e) TPS-RD and f) TPS-UG

No apparent phase separation is observed in SEM image of the cryo-fractured surfaces of plasticized corn starch with glycerol and water (Figure IV.26-a), confirming the

homogeneous dispersion of glycerol and water in corn starch matrix and the successful formation of TPS. Moreover, neat TPS shows a smooth fracture surface typical of TPS with amylose content around 25 - 30 % [8]. No apparent phase separation was observed in TPS-resin blends regardless the resin used, indicating that all resins are well incorporated to the TPS matrix (Figure IV.26-b to Figure IV.26-f). All TPS-resin blend formulations showed a much rougher behaviour in accordance with the increased stiffening effect. Among all TPS-resin blend formulations, TPS-GR (Figure IV.26-b) and TPS-RD (Figure IV.26-e) show much cracked surface. Moreover, in TPS-GR (Figure IV.26-b), some micro-voids are observed which are probably responsible of the reduction of the mechanical resistance of this formulation as reveals the marked reduction of the tensile strength. Similarly, TPS-RD (Figure IV.26-e) shows some micro-domains that in some cases shows phase debonding. Meanwhile, in TPS-CM (Figure IV.26-c), TPS-LF (Figure IV.26-d) and TPS-UG (Figure IV.26-f) formulations, resin particles appear homogeneously dispersed as small spherical domains. In a coming chapter (chapter IV.5, Mater-Bi NF 866 was blended with 10 wt.% of LF and SEM micrographs shows poor interfacial adhesion between the polymeric phases since small domains with empty interface were observed [233]. Thus, the results obtained here suggest that LF possess good miscibility with starchy matrix (Figure IV.26-d). In fact, in a deeper microscopic analysis (chapter IV.6) somewhat improvement in the miscibility between the amorphous and semi-crystalline phases of thermoplastic starch due to the LF gum rosin derivate addition was observed for the already commented Mater-Bi NF 866 blended with 10 wt.% of LF [273].

4.4. Colour characterization

Surface colour parameters for the CIEL*a*b* space are presented in Table IV.13. The formulations present significant differences ($p < 0.5$) in all the colour parameter respect neat TPS due to the addition of the gum rosin and derivatives. However, in GR and RD the lightness increased in 55 %, in CM and LF it increased 69 % and UG produced an increase in the lightness of 80 % in TPS.

In all the materials, the parameter a^* , that reports the red - green colours, has negatives values between -1.16 and -1.72 showing the predominance of green shades over red ones. The parameter b^* , representing the yellow - blue colours has positive values between 5.93 and 23.68 which indicates that yellow shades were predominant over the blue ones [235]. All the resins increase the green shade in TPS from 17 % to 148 %, except for RD that reduce the green shade in 21 %. And all the resins increase the yellow colouration of TPS in 100 % or more. Further, the yellowness index (YI) increased in the formulations due to the intrinsic yellowish colouration of the resins, being TPS-CM the formulation with a highest yellowness index and TPS-LF the formulation with the lowest value in this parameter.

Finally, the total colour difference (ΔE) shows that the addition of any resin caused significant differences in the colour of the TPS. In all cases this differences are higher than 2.0, which is the threshold of perceptible colour differences for the human eye [268], [325]. Therefore, the addition of any kind of the studied resins changes the colour of the matrix material.

Table IV.13. Colour parameters for the CIEL*a*b* space of neat TPS and the formulations with 10 wt. % GR, CM, LF, RD and UG

Formulation	Colour parameters				
	L*	a*	b*	ΔE	YI
TPS	37.88 ± 0.91 ^a	-1.47 ± 0.06 ^a	5.93 ± 0.15 ^a	0.72 ± 0.51 ^a	21.04 ± 0.57 ^a
TPS-GR	58.11 ± 1.05 ^b	-1.72 ± 0.08 ^b	17.55 ± 0.68 ^b	23.33 ± 1.19 ^b	44.6 ± 1.17 ^b
TPS-CM	64.34 ± 0.70 ^c	-2.81 ± 0.16 ^c	23.68 ± 0.80 ^c	31.90 ± 1.01 ^c	53.47 ± 1.26 ^c
TPS-LF	63.95 ± 0.47 ^c	-3.64 ± 0.10 ^d	12.78 ± 0.43 ^d	27.04 ± 0.54 ^d	29.35 ± 0.91 ^d
TPS-RD	58.89 ± 0.78 ^b	-1.16 ± 0.18 ^e	20.85 ± 0.60 ^e	25.77 ± 0.90 ^d	51.89 ± 1.13 ^d
TPS-UG	68.00 ± 0.94 ^d	-2.07 ± 0.09 ^f	17.44 ± 0.49 ^b	32.26 ± 0.97 ^e	39.46 ± 0.87 ^e

^{a-e} Different letters within the same property show statistically significant differences between formulations ($p < 0.05$)

5. Efecto de la colofonia y sus derivados en las propiedades de un almidón termoplástico comercial

5.1. Comportamiento del proceso

La determinación de los parámetros del proceso de moldeo por inyección es una tarea altamente especializada y se basa principalmente en un sentido intuitivo durante el proceso de preparación de las formulaciones según las habilidades del operador y su “*know-how*” adquirido a través de su experiencia a largo plazo [326]. En este trabajo, como se ha reportado en la Tabla III.11, durante la preparación de las muestras con cada derivado de resina de pino, fue necesario cambiar el perfil de temperatura para alcanzar un llenado óptimo del molde para la obtención de probetas de ensayo por el proceso de moldeo por inyección. Aunque para escalar la producción de los materiales desarrollados en este trabajo, mediante el proceso de inyección, para su producción comercial, es necesario un proceso de optimización, que incluye un diseño experimental apropiado en lugar de una práctica de prueba y error; se observaron algunos aspectos de interés durante el procesamiento de materiales. Por ejemplo, el perfil de temperatura en el proceso de moldeo por inyección varía considerablemente desde 165 °C en la boquilla de la máquina para Mater-Bi puro, hasta 145, 120 y 117 °C para MaterBi-15LF, MaterBi-15UT y MaterBi-15GR, respectivamente.

Por lo tanto, es posible observar de manera inicial el efecto de los derivados de resina de pino en las propiedades del Mater-Bi, directamente en el procesamiento de moldeo por inyección. Esta caída de temperatura está relacionada con la reducción del punto de reblandecimiento de las resinas y podría ayudar a ahorrar energía durante el procesamiento, lo cual es muy interesante para su producción a nivel industrial. Además, este efecto que exhiben las resinas utilizadas, puede ser interesante en materiales que tienen una ventana de procesamiento estrecha o cuando no sean posibles temperaturas de procesamiento altas, para prevenir la degradación térmica de los materiales.

5.2. Caracterización FTIR

La Figura IV.27 muestra el espectro FTIR para todos los materiales desarrollados, así como las materias primas de partida (resinas de pino y Mater-Bi). Se puede observar que el Mater-Bi exhibe un pico a 2915 cm^{-1} correspondiente al estiramiento de los grupos -C-H presentes en los grupos alifáticos y aromáticos. Otros picos se encuentran a 1724 y 1250 cm^{-1} , que corresponden a grupos carbonilo (C=O) y a enlaces C-O,

respectivamente, encontrados en enlaces éster [327]. Un grupo de picos se observan a 1578, 1504, 1458 y 1022 cm^{-1} atribuidos al estiramiento de grupos fenileno. A 728 cm^{-1} existe un pico atribuido a cuatro o más grupos adyacentes de metileno ($-\text{CH}_2-$). Finalmente, los picos correspondientes a los sustitutos del benceno se encuentran localizados entre 900 y 700 cm^{-1} . Todos estos grupos se atribuyen a la porción del PBAT, en el Mater-Bi [44], [328], [329].

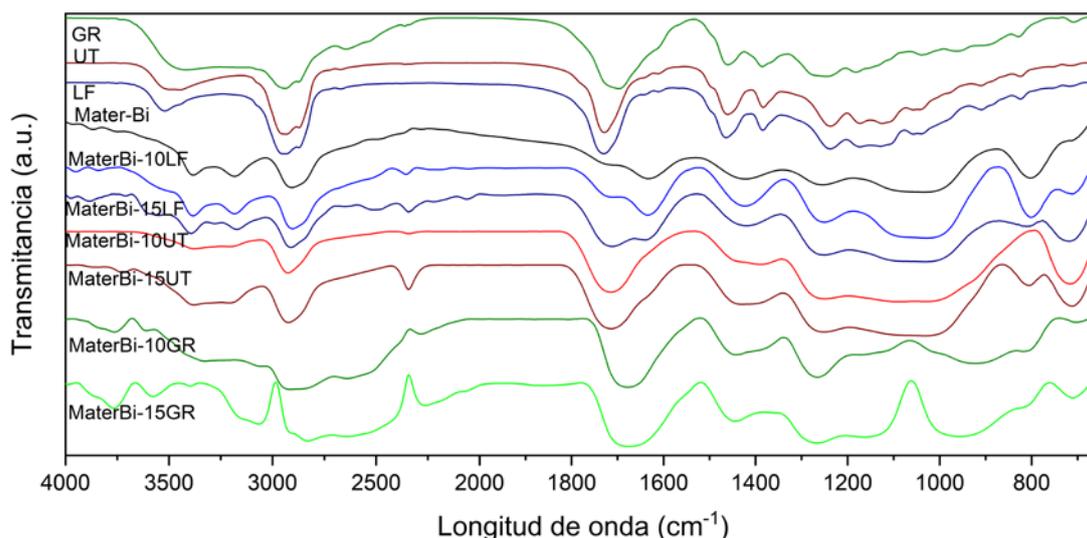


Figura IV.27. Espectro FTIR de la colofonia o gum rosin (GR), sus derivados (UT, LF), la matriz Mater-Bi y las formulaciones estudiadas

La porción de almidón termoplástico del Mater-Bi resulta observable en picos entre 3900 y 3300 cm^{-1} , atribuidos al estiramiento del O-H; 1445 – 1345 cm^{-1} , debido a flexión y moviendo de C-H y picos entre 1250 y 900 cm^{-1} atribuidos a estiramiento del C-O y los picos correspondientes a enlaces de hidrógeno. Los picos a 1180 y 1104 cm^{-1} corresponden a estiramiento de C-O del grupo C-O-H (el cual es el grupo del almidón que participa principalmente en enlaces de hidrógeno). El pico a 1022 cm^{-1} corresponde al estiramiento del grupo C-O-C del anillo de anhidroglucosa de almidón, el cual puede también participar en enlaces de hidrógeno [121], [330]. Existen además picos característicos de PCL, los cuales aparecen debido al estiramiento de C=O (1724 cm^{-1}), estiramiento simétrico de CH_2 (2853 cm^{-1}) y estiramiento asimétrico de CH_2 (2952 cm^{-1}) [331], [332]. Por lo tanto, se comprueba que el Mater-Bi comercial utilizado en este estudio se basa en PBAT, almidón termoplástico y PCL así como otros aditivos en menos proporción, lo que concuerda con lo reportado en bibliografía [44], [328]–[331]. De acuerdo con Borchani *et al.* (2015), el contenido de cada polímero es alrededor de 70, 20 y 10 % en peso respectivamente [328].

El espectro de FTIR de GR y sus derivados (LF y UT) muestran picos comunes alrededor de los 3500 cm^{-1} atribuidos a la colofonia, la cual luego de su esterificación en LF y UT mostró dos hombros atribuidos a la aparición del estiramiento del O-H del grupo -COOH en las resinas, sugiriendo la presencia de estabilizadores ácidos en las resinas de éster de pentaeritritol y/o alguna cantidad de resina en forma de GR debido a la reacción incompleta de los ésteres de pentaeritritol [333]. Existen dos picos a 2944 y 2872 cm^{-1} debido al estiramiento del C-H. Adicionalmente, un pico a 1698 cm^{-1} , atribuido a los dímeros ácidos unidos al hidrógeno de GR y al estiramiento -C=O de GR. Este pico correspondiente a los grupos de ácidos carboxílicos ha sido ligeramente desplazado a 1730 cm^{-1} en LF y UT. Picos a 1450 cm^{-1} se deben a los movimientos de flexión del CH_2 , y los picos situados a 1362 cm^{-1} debido a la flexión del CH_3 . Mientras que los picos a 1225 y 1215 cm^{-1} se deben al estiramiento de C-O de los grupos ácidos. Finalmente, algunos picos desde 1000 a 650 cm^{-1} corresponden a los grupos C-H fuera del plano de flexión [71], [334], [335].

Con respecto a los materiales formulados entre las resinas de colofonia y el Mater-Bi, los picos observados para las materias primas se observaron también en las formulaciones. En las formulaciones basadas en LF, los picos a 3390 cm^{-1} , atribuido al estiramiento O-H de TPS [8], incrementan su intensidad. Mientras tanto, los picos a 2915 y 1724 cm^{-1} de TPS se desplazaron a 2890 y 1710 cm^{-1} , respectivamente, lo que sugiere alguna interacción positiva entre la matriz de polímero y la resina. La intensidad del pico correspondiente al estiramiento de C-H en grupos alifáticos y aromáticos (2915 cm^{-1}) decrece cuando el contenido de resina incrementa. Como se esperaba, la intensidad de los grupos carbonilos (C=O) y del enlace C-O incrementa con el contenido de resina, debido al incremento de los enlaces éster que vienen de la resina, mientras que el cambio a longitudes de onda más bajas sugiere interacciones de enlace de hidrógeno, como se observa en la región del C=O entre 1900 y 1400 cm^{-1} de la Figura IV.27.

Además, la intensidad de los picos entre 1250 y 800 cm^{-1} incrementa su valor cuando el contenido de resina incrementa, debido al incremento de estiramiento de C-O y también probablemente debido a la formación de interacciones de enlace hidrógeno entre los grupos hidroxilo de Mater-Bi y los grupos carbonilo de la resina. Finalmente, el pico correspondiente a los sustitutos del benceno (718 cm^{-1}) también incrementa con el contenido de resina debido a la estructura química de la resina. Esto confirma nuevamente la incorporación correcta de la resina LF dentro de la matriz polimérica. Un comportamiento similar se observa para formulaciones basadas en UT, porque las dos resinas son ésteres de GR. Por ejemplo, el pico correspondiente al grupo carbonilo (C=O) fue desplazado desde 1724 a 1716 cm^{-1} , sugiriendo interacciones de enlace hidrógeno (región del C=O entre 1900 y 1400 cm^{-1} de la Figura IV.27). Por otro lado, la principal diferencia con las formulaciones basadas en GR es que los picos a 1710 y 1638 cm^{-1} se fusionan en un pico más grande ubicado a 1680 cm^{-1} , como se observa en la Figura IV.27 (región del C=O entre 1900 y 1400 cm^{-1}). Esto se debe probablemente a

las menores interacciones de enlace de hidrógeno comentadas anteriormente para los otros aditivos.

El estudio mediante espectroscopía FTIR reveló que la estructura molecular de los aditivos (GR y sus derivados) interactúa con aquella de Mater-Bi durante la formulación y mezcla de los materiales. Los espectros de los dos materiales, es decir, la matriz polimérica y la resina, se fusionan muy bien en las formulaciones estudiadas. Este fenómeno sugiere una buena interacción química como la formación de enlaces de hidrógeno entre cada resina y los componentes de la matriz polimérica, particularmente en el caso de ésteres de pentaeritritol de colofonia (LF y UT), como ha sido observado previamente cuando se usa derivados de GR como aditivos poliméricos [71], [160], [162], [334].

5.3. Propiedades Mecánicas

Para el estudio de las propiedades mecánicas, se evaluaron las propiedades de tracción de los materiales formulados, y se observó que el Mater-Bi puro tiene una resistencia a tracción de 8.2 MPa, un módulo de Young de 239 MPa y una elongación a la rotura de 18.4 %. La Figura IV.28-a y Figura IV.28-b representa la variación del módulo de Young y la resistencia a la tracción en términos de porcentaje y tipo de resina. Se puede observar que la incorporación de las resinas LF y UT, hasta en un 10 % en peso, no modifica el módulo de Young de manera significativa ($p > 0.05$) mientras la resistencia a la tracción incrementó ligeramente ($p < 0.05$), alrededor del 13 % en el MaterBi-10LF, comparado con Mater-Bi puro. Este comportamiento puede ser explicado porque las resinas modificadas hacen fácil la compatibilización entre la resina y la matriz polimérica [328], de acuerdo con las interacciones de enlace de hidrógeno, ya detectadas y comentadas en el ensayo de FTIR. Para contenidos mayores de LF, es decir del 15 % en peso, se alcanzó un incremento significativo del 14 % del módulo ($p < 0.05$). Sin embargo, la resistencia máxima, aunque es más alta que la Mater-Bi puro, no mostró cambios significativos cuando el contenido de resina LF aumenta ($p > 0.05$).

Con las formulaciones que contenían la resina UT, se observó un efecto intermedio entre plastificantes y compatibilizante. A medida que aumenta el contenido de resina, el módulo de Young del material tiende a disminuir, hasta un 20 % menos en el MaterBi-15UT ($p < 0.05$) comparado con el Mater-Bi puro. La resistencia a la tracción para el MaterBi-5UT y MaterBi-10UT presentaron un ligero incremento significativo ($p < 0.05$) con respecto a la matriz ordenada, que muestra la interacción positiva entre Mater-Bi y la resina UT probablemente debido a las interacciones de enlace de hidrógeno ya comentadas. Sin embargo, para las formulaciones con UT se observa un efecto de saturación desde contenidos de 5 % en peso de resina, donde se alcanzó el valor más alto de la resistencia a la tracción.

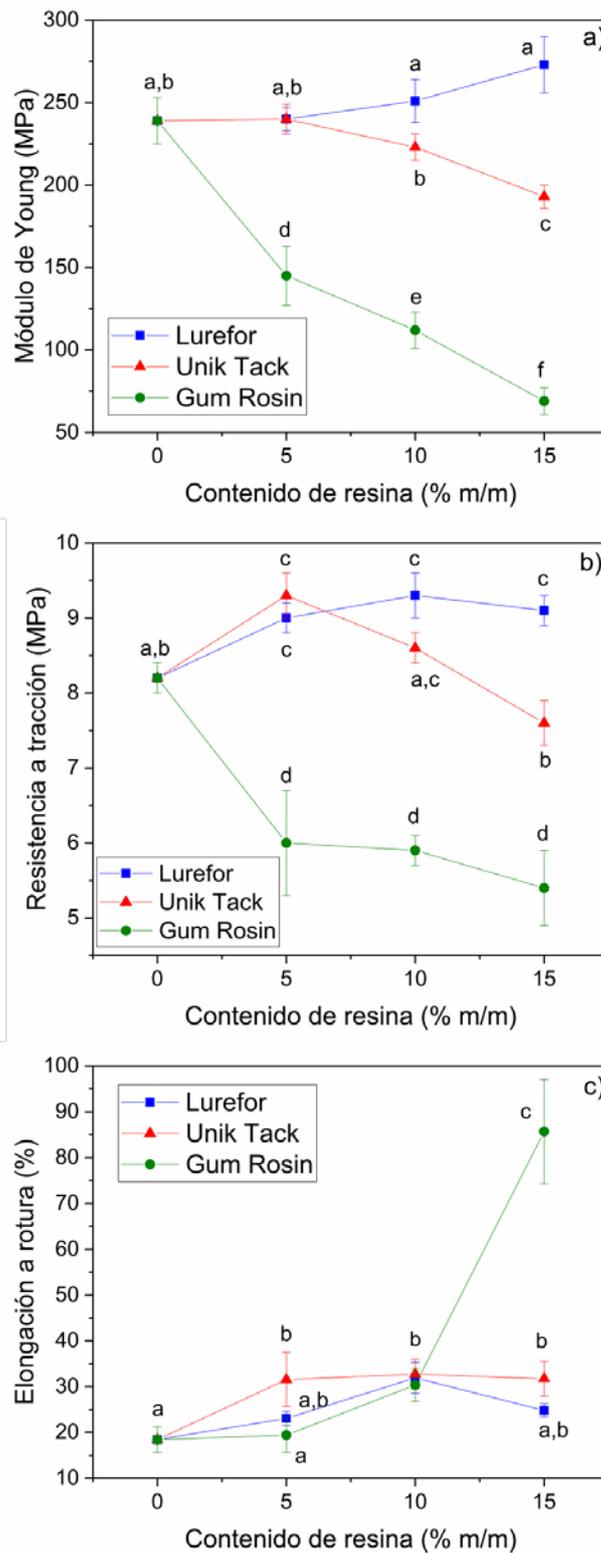


Figura IV.28. Propiedades medidas en el ensayo de resistencia a tracción de las formulaciones estudiadas: a) módulo de Young, b) resistencia a tracción y c) elongación a rotura, en función del tipo y contenido de resina

^{a-f} Diferentes letras en la misma propiedad indican diferencias estadísticas significativas entre las formulaciones ($p < 0.05$)

El mismo efecto se observó por Ferri *et al.* (2016), cuando utilizaron aceite de linaza maleinizado como Mater-Bi y mezclado con PLA en mezclas ternarias [15]. Este efecto hace que la resistencia máxima tenga una caída significativa ($p < 0.05$), pues pasa de 9.3 MPa en el MaterBi-5UT a 7.6 MPa en el MaterBi-15UT, lo que representa la disminución máxima (7.3 %) de la resistencia a la tracción del Mater-Bi. Borchani *et al.* (2015), también reportan un incremento en el módulo de Young y la resistencia a la tracción de Mater-Bi cuando se mezcla con fibras Alfa para el desarrollo de materiales biocompuestos. Los autores atribuyen este resultado a la buena adhesión interfacial entre Mater-Bi y las fibras [328]. Por lo tanto, es posible establecer que la resina de pino modificada utilizada en este trabajo tiene un buen efecto compatibilizante entre los componentes de Mater-Bi, de acuerdo con los resultados de FTIR.

Por otro lado, se observó un comportamiento diferente en las formulaciones que contenía la resina de pino no modificada o colofonia (GR). El módulo de Young y la resistencia a tracción tuvieron una pérdida significativa ($p < 0.05$). Aunque la pérdida de resistencia a la tracción no fue proporcional al contenido de resina, las tres formulaciones experimentaron una pérdida del 28 % con respecto a la resistencia del Mater-Bi puro. Por el contrario, el módulo de Young mostró un comportamiento de disminución lineal, mostrando una pérdida del valor del módulo de Young de Mater-Bi de un 40 % a un 70 %, en el MaterBi-5GR y MaterBi-15GR, respectivamente. Este efecto en las propiedades de tracción, causado por la GR, también fue observado por Narayanan *et al.* (2017), en mezclas de PLA/colofonia [162].

El alargamiento a la rotura, que se muestra en la Figura IV.28-c, incrementó independientemente del tipo o contenido de resina de pino, sugiriendo por tanto un efecto plastificante, particularmente en el caso de GR. Es importante observar que con un contenido del 10 % en peso de cualquier tipo de resina, el alargamiento a la rotura fue similar en todas las formulaciones, con un valor de alrededor del 30 %. Esta propiedad permaneció constante para las mezclas que contienen 15 % en peso de las resinas LF y UT ($p > 0.05$), mientras que la elongación a rotura incrementó en formulaciones que contenían en GR ($p < 0.05$). De hecho, la formulación MaterBi-15GR mostró un incremento significativo en el alargamiento a la rotura, que va desde el 18.4 % en el Mater-Bi puro hasta 85.7 % en MaterBi-15GR. Este es un indicativo del efecto plastificante de la resina, lo que permitió la reducción de la temperatura de procesamiento, como ya se discutió anteriormente en el comportamiento en el procesamiento del Mater-Bi y las mezclas estudiadas.

En todas las formulaciones, se observó un incremento en la cohesión del material, aunque este comportamiento es diferente dependiendo del derivado de resina de pino. Las resinas LF y UT contribuyen a la cohesión y a valores de resistencia más altos. Esto se debe al efecto de compatibilización que las resinas producen en los componentes del Mater-Bi [40], [328]. Por el contrario, la GR confiere una menor resistencia, menor módulo de Young y un mayor alargamiento a rotura, lo que es un indicativo del efecto

solubilizante, compatibilizante y plastificante de la resina, lo que proporciona una mayor ductilidad al Mater-Bi. Además, la solubilidad de GR con la matriz polimérica es considerablemente mayor que la de las colofonias modificadas, lo que permite un mayor movimiento de las cadenas de polímeros y en consecuencia, una mayor deformación (elongación) y una procesabilidad más fácil. De hecho, en las formulaciones basadas en GR, la saturación no se alcanza, como se muestra en la Figura IV.28-c.

Analizando las propiedades de flexión, mostradas en la Figura IV.29, los materiales formulados con LF no mostraron cambios significativos ($p > 0.05$) en el módulo de flexión (Figura IV.29-a) o en la resistencia máxima a flexión (Figura IV.29-b). Por otro lado, las formulaciones con UT y GR experimentaron una pérdida significativa ($p < 0.05$) de las dos propiedades, conforme incrementa el contenido de resina en la formulación. Específicamente, el módulo de flexión y la resistencia a la flexión máxima disminuyeron en 38 y 72 %, respectivamente, en comparación con el Mater-Bi puro, para materiales que contienen 15 % en peso de UT ($p < 0.05$); mientras disminuyen 27 y 54 % respectivamente, para materiales que contienen 15 % en peso de GR. Este comportamiento se debe al incremento de la ductilidad, más marcada en formulaciones basadas en GR, producidos gracias a la buena solubilidad de esta resina en la matriz polimérica Mater-Bi. Tal solubilidad promueve la lubricación de las cadenas de polímero y, por lo tanto, una ductilidad mejorada. Este fenómeno, también fue reportado por Narayanan *et al.* (2017), en materiales que contenían GR, y desempeña un rol efectivo en la mejora del alargamiento a la rotura, proporcionando materiales adecuados para aplicaciones industriales como películas biodegradables [162].

Con respecto a la tenacidad de los materiales (T), que se muestra en la Tabla IV.14, la tenacidad de todas las formulaciones que contenían resinas incrementó considerablemente en comparación con los valores determinados para el Mater-Bi, a excepción de la formulación MaterBi-5GR, la cual permaneció similar a la matriz. Sin embargo, llama la atención el resultado de la formulación MaterBi-15GR, ya que muestra un aumento de tenacidad mayor al 450 % comparado con la matriz de Mater-Bi. Con respecto a las formulaciones que contienen UT y LF, estos derivados de resina proporcionaron una mayor cohesión al Mater-Bi, por lo tanto, incrementó su desempeño mecánico debido a la interacción de los grupos polares de las resinas con los grupos alifáticos y aromáticos presentes en Mater-Bi [151] como fue previamente observado por Arrieta *et al.* (2017) en materiales basado en resina PVC [160].

La resina UT parece tener un efecto cohesivo significativamente alto en contenidos bajos (menores o iguales a 5 % en peso) en comparación con la resina LF, aun cuando con un 10 % en peso de LF, la formulación MaterBi-10LF alcanzó una mayor tenacidad y ductilidad que MaterBi-10UT. Además, con la adición de GR, también se obtuvo un aumento de la ductilidad, como consecuencia de su mayor efecto plastificante [336].

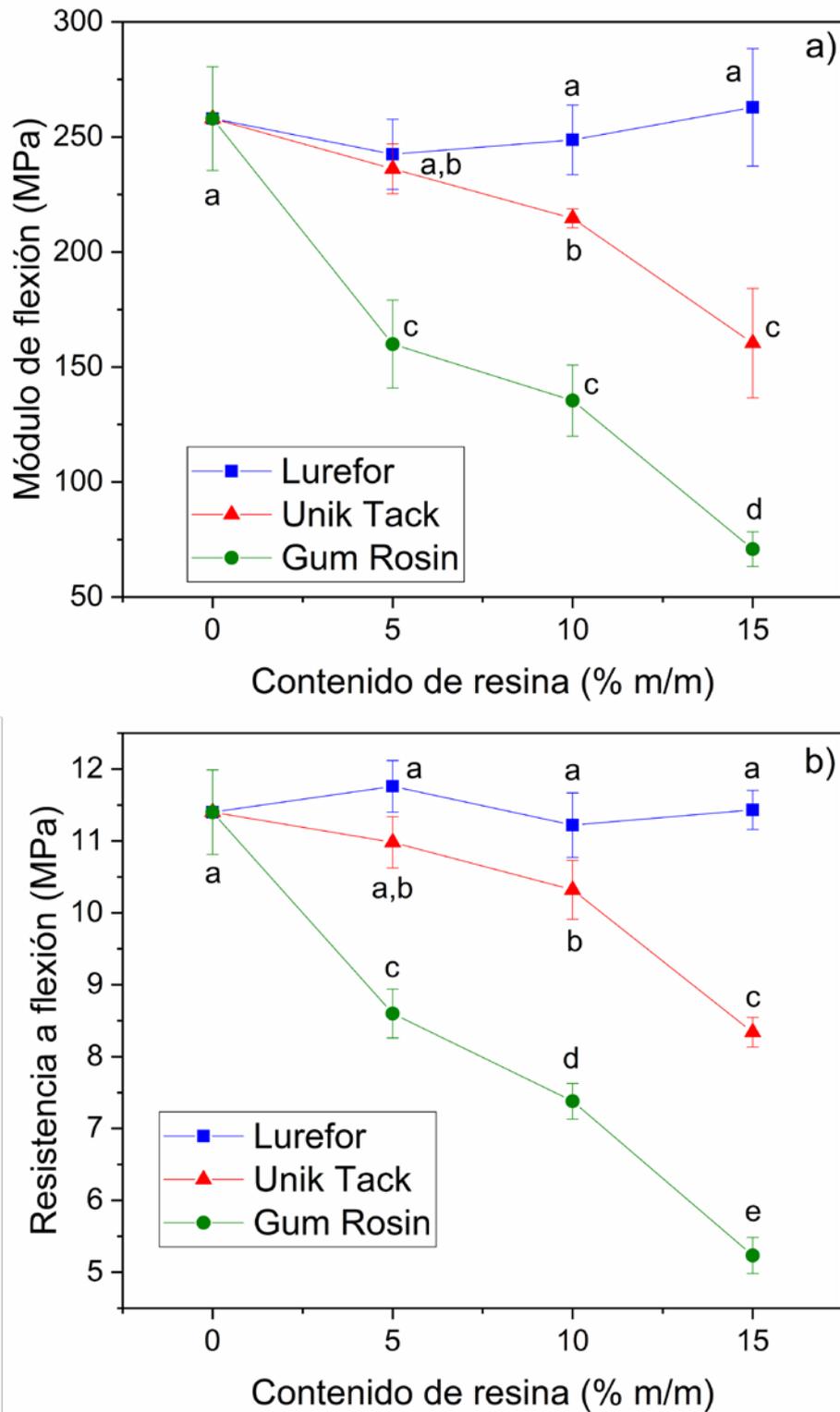


Figura IV.29. Propiedades de flexión determinadas en las formulaciones estudiadas: a) módulo de flexión y b) resistencia a flexión, en función del tipo y contenido de resina

^{a-e} Diferentes letras en la misma propiedad indican diferencias estadísticas significativas entre las formulaciones ($p < 0.05$)

Tabla IV.14. Tenacidad de los materiales de estudio calculada con el área bajo la curva tensión-deformación y su incremento respecto a la tenacidad de la matriz de Mater-Bi

Formulación	Tenacidad T (kJ/m ³)	Incremento de la tenacidad (%)
Mater-Bi	745	-
MaterBi-5LF	1388	86
MaterBi-10LF	2657	257
MaterBi-15LF	1514	103
MaterBi-5UT	2287	207
MaterBi-10UT	2141	187
MaterBi-15UT	1950	162
MaterBi-5GR	741	0
MaterBi-10GR	1227	65
MaterBi-15GR	4304	478

Un análisis más profundo de la curva tensión-deformación, que se presenta en la Figura IV.30 muestra que con un 10 % en peso de la resina, la ganancia de las propiedades de las formulaciones que contiene resina de colofonia es mucho mayor que las de la matriz Mater-Bi, debido a la ganancia en el alargamiento, sin perder el módulo de Young. Este comportamiento es muy excepcional para LF, el cual mostró el mayor punto fluencia) que coincide con la resistencia máxima a tracción), mientras que disminuyó para las formulaciones basadas en UT y GR, en el mismo orden.

Otra característica de los materiales que da una idea de la variación de las propiedades dúctiles es la absorción al impacto por unidad de área. Como se muestra en la Tabla IV.15, existen dos claras tendencias: por un lado, las formulaciones agregadas con UT y LF experimentaron una ganancia significativamente considerable ($p < 0.05$) de energía absorbida en el impacto, aunque su punto de saturación se observa en contenidos bajos de resina (menor o igual al 5 % en peso).

Por otro lado, las formulaciones agregadas con GR experimentaron un aumento significativamente mayor que las proporcionadas por los ésteres de pentaeritrol de colofonia (LF y UT). El incremento es lineal con el incremento del contenido de GR, hasta un 250 % para MaterBi-15GR ($p < 0.05$) respecto al Mater-Bi puro. Este comportamiento está relacionado con la alta solubilidad de GR con Mater-Bi resultando en un alto incremento de ductilidad. Esta interacción confiere alta cohesión al material formulado, pero baja solubilidad de la resina en la matriz Mater-Bi. El comportamiento de solubilidad entre derivados de resina de pino con el Mater-Bi será también confirmado mediante observaciones MEB, donde fue posible advertir la reducción de la porosidad de los materiales (ver capítulo IV.5.4, donde se estudia la caracterización microestructural por microscopía electrónica de barrido).

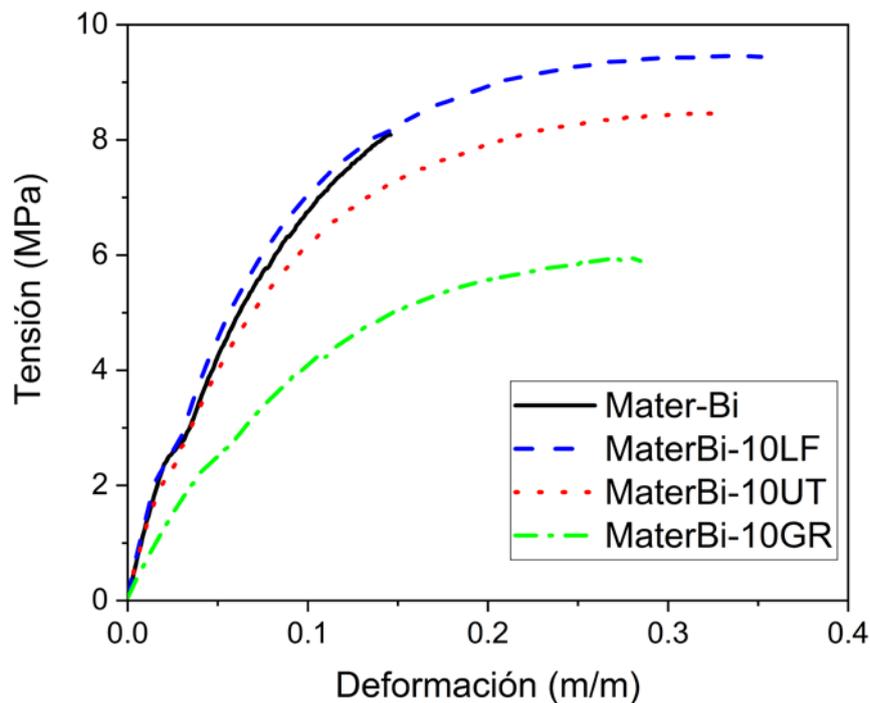


Figura IV.30. Curva típica tensión-deformación, obtenida para los materiales con un 10 % en peso de resina GR, UT y LF

Con respecto a las propiedades de dureza (presentados en la Tabla IV.15), la resina LF no modificó significativamente la dureza Shore D del Mater-Bi ($p > 0.05$), independientemente del contenido de resina. Por otro lado, cuando se usa UT y GR, la dureza disminuyó significativamente ($p < 0.05$), siendo muy baja en el MaterBi-15GR, aproximadamente un 17 % menor en comparación con la matriz pura.

Tabla IV.15. Valores determinados para las propiedades de impacto y de dureza de las formulaciones estudiadas basadas en mezclas de Mater-Bi y resinas de colofonia

	Energía de impacto Charpy (kJ/m ²)			Dureza Shore D		
	LF	UT	GR	LF	UT	GR
Mater-Bi	3.9 ± 0.4 ^a			50.3 ± 0.6 ^a		
Contenido de resina (% m/m)	LF	UT	GR	LF	UT	GR
5	7.8±0.4 ^b	8.0±0.8 ^b	3.8±0.2 ^a	50.3±1.0 ^{a,b}	50.0±0.5 ^{a,c}	46.4±0.6 ^e
10	6.9±0.4 ^{b,c}	6.8±0.3 ^{c,d}	8.0±0.8 ^{b,c}	50.4±1.0 ^{a,b}	49.6±0.8 ^{b,c}	46.1±0.6 ^e
15	5.2±0.4 ^{d,e}	5.1±0.3 ^{a,e}	13.8±1.1 ^f	50.7±0.7 ^a	48.7±0.9 ^d	42.0±0.8 ^f

^{a-f} Diferentes letras en la misma propiedad indican diferencias estadísticas significativas entre las formulaciones ($p < 0.05$)

5.4. Caracterización microestructural por microscopía electrónica de barrido

El efecto de los derivados de la resina de pino en la microestructura del Mater-Bi se estudió mediante MEB. La Figura IV.31 y la Figura IV.32 muestran las imágenes MEB de la superficie fracturada del Mater-Bi puro y las mezclas realizadas con derivados de resina de pino en concentraciones bajas y altas (5 y 15 % en peso), respectivamente.

En el Mater-Bi puro, se observó un material con características de falta de cohesión entre sus fases (Figura IV.31-a y Figura IV.32-a). Adicionalmente, se observan grandes discontinuidades con forma de escamas, lo que confirma esta falta de cohesión debido a una baja miscibilidad entre los componentes de la matriz polimérica Mater-Bi (entre ellos PBAT, almidón termoplástico y PCL). Esta morfología (Figura IV.31-a) también es característica de las fracturas dúctiles en materiales con pobre cohesión, observados principalmente en mezclas binarias o ternarias con baja miscibilidad [15], [39]. Específicamente, se observan esferas pequeñas atribuidas a la porción de PCL. Además, también se observan dominios de almidón termoplástico y también el componente principal, la porción PBAT.

En la Figura IV.31-b y Figura IV.31-c, correspondiente a las micrográficas MEB de formulaciones de Mater-Bi-LF, se observan pequeños dominios de LF distribuidos homogéneamente. Esta morfología se debe a la baja solubilidad de esta resina dentro de la matriz Mater-Bi (Figura IV.31-b y Figura IV.32-b), que muestra una interfase vacía entre las dos fases poliméricas, lo que sugiere una pobre adhesión de los componentes en la interfase [337]. Estos dominios incrementaron con el incremento del contenido de LF (ver Figura IV.31-c y Figura IV.32-c, de los materiales con 15 % en peso de resina LF). Sin embargo, se ha observado que la porosidad del material decrece considerablemente (Figura IV.32-b) con respecto a Mater-Bi puro (Figura IV.32-a). Adicionalmente, se observan aún escamas debido a la fractura por falta de cohesión, pero estas fueron menores que las observadas en las imágenes de la matriz pura (Mater-Bi, Figura IV.31-a y Figura IV.32-a). Aunque las resinas de pino modificadas no sean completamente miscibles con los componentes de Mater-Bi (PBAT, almidón termoplástico y PCL), pueden tener una buena interacción con algunos de esos componentes y, en consecuencia, aumentan la cohesión de del material en general [125]. Por lo tanto, se puede observar que LF confiere un efecto compatibilizante (cohesivo) sobre el material Mater-Bi, el cual fue previamente corroborado por el incremento en el módulo de Young y la resistencia a la tracción, siendo mayor para mayores contenidos de LF.

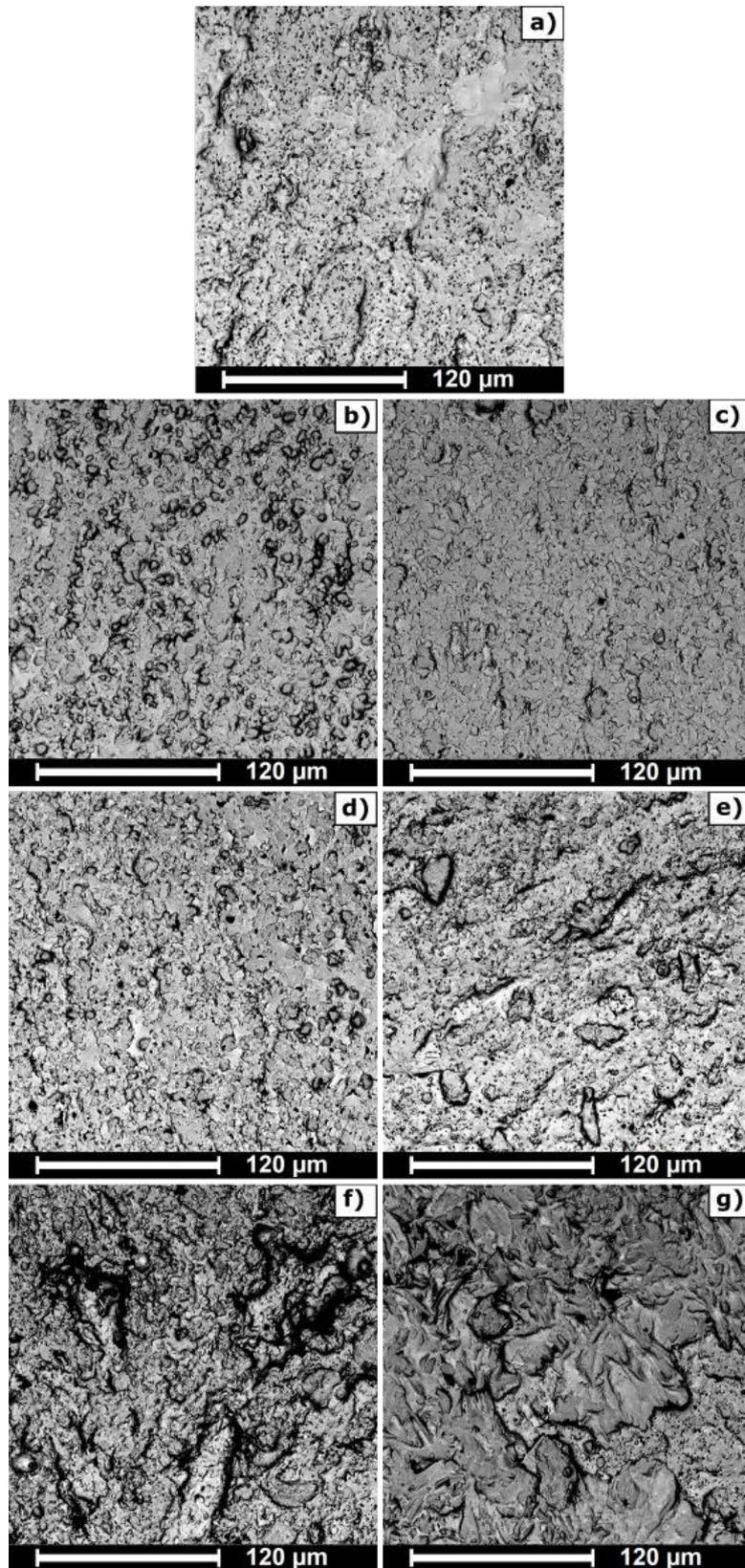


Figura IV.31. Imágenes MEB tomadas de la superficie fracturada por impacto a 1000× aumentos: a) Mater-Bi puro, b) MaterBi-5LF, c) MaterBi-15LF, d) MaterBi-5UT, e) MaterBi-15UT, f) MaterBi-5GR, y g) MaterBi-15GR

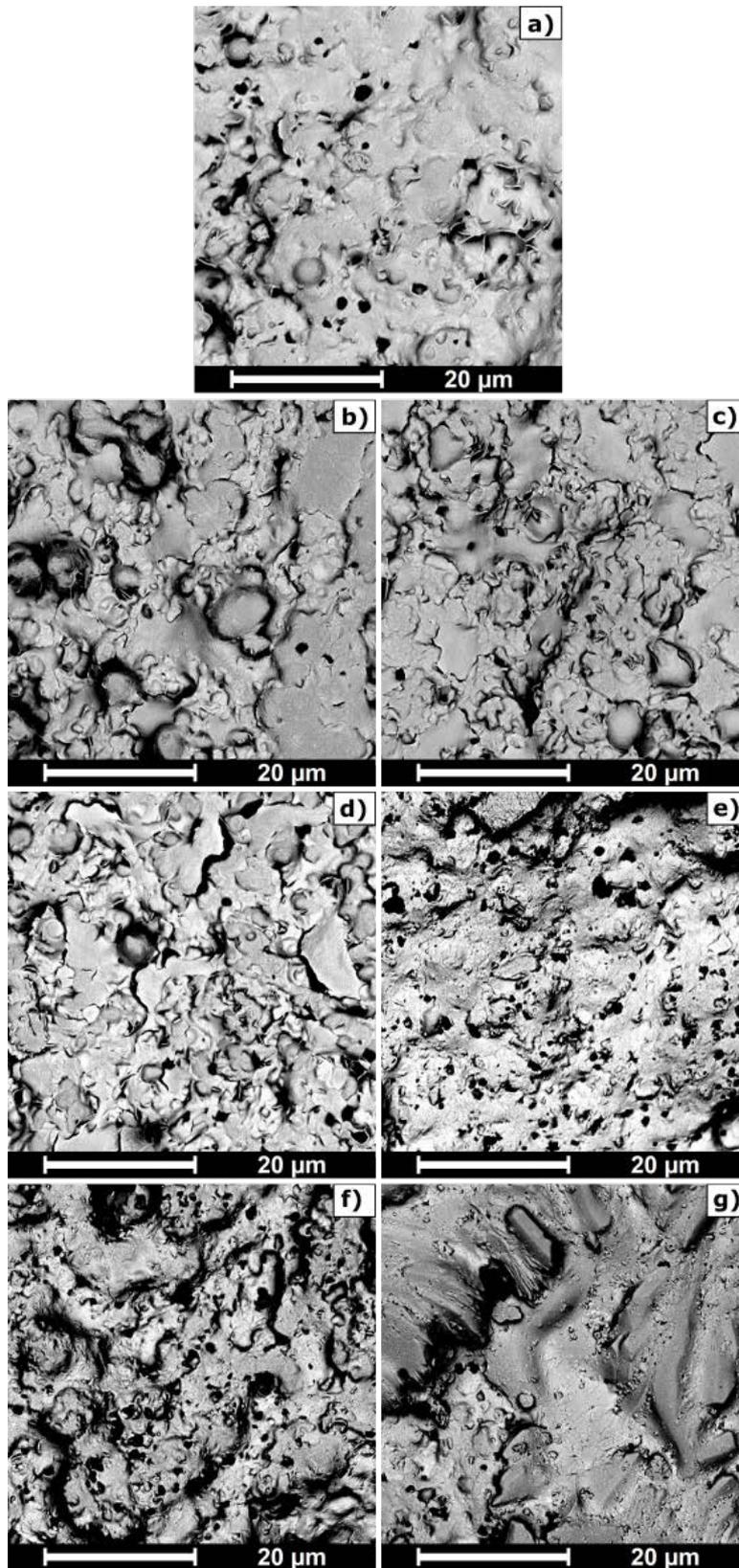


Figura IV.32. Imágenes MEB tomadas de la superficie fracturada por impacto a 5000x aumentos: a) Mater-Bi puro, b) MaterBi-5LF, c) MaterBi-15LF, d) MaterBi-5UT, e) MaterBi-15UT, f) MaterBi-5GR, y g) MaterBi-15GR

En las (Figura IV.31-d, Figura IV.32-d, Figura IV.31-e y Figura IV.32-e), se observa el efecto de la resina UT sobre la matriz Mater-Bi. Al igual que con LF, se detectaron menos porosidad y escamas más pequeñas. Más aún, las formulaciones con la resina UT muestran menos discontinuidades que la matriz Mater-Bi pura (Figura IV.31-a y Figura IV.32-a). La morfología de estas formulaciones mostró mayor cohesión, lo cual puede deberse a las interacciones químicas entre la resina UT y los componentes de la matriz Mater-Bi [15], [125], [160]. Este doble efecto, cohesivo y plastificante, puede ser corroborado con la evolución de las propiedades mecánicas discutidas anteriormente, las cuales presentan mayores valores de módulos y resistencia, a bajos contenidos de UT, comparado con el Mater-Bi. Sin embargo, para contenidos altos de UT (Figura IV.31-e y Figura IV.32-e), se observaron más signos del efecto plastificante, en concordancia con el aumento de la elongación a la rotura y la reducción de la resistencia a tracción, el módulo de Young y la dureza; como fue reportado en los resultados de las propiedades mecánicas analizadas.

Finalmente, en las Figura IV.31-f, Figura IV.32-f, Figura IV.31-g y Figura IV.32-g, correspondientes a las formulaciones de MaterBi-GR, se observó un efecto plastificante muy marcado, conferido por la resina GR. En estas imágenes, es imposible identificar los diferentes dominios observados previamente en el Mater-Bi puro (Figura IV.31-a y Figura IV.32-a), aún más difícil para contenidos altos de resina (Figura IV.31-g y Figura IV.32-g). Por lo tanto, a partir del análisis de microestructura es posible afirmar que las formulaciones de MaterBi-GR resultaron las formulaciones que mostraron mayor compatibilidad, donde las discontinuidades del material se reducen considerablemente. Este comportamiento es resultado de la alta afinidad de la GR con los componentes del Mater-Bi (PBAT, almidón termoplástico y PCL). El tamaño pequeño de las moléculas de GR junto con sus centros de reactividad, el grupo carboxilo y sus dobles enlaces [153], [160], permitieron que la GR se solubilizara en el volumen libre intramolecular de los componentes del Mater-Bi. Además, existe un incremento importante en la miscibilidad entre estos componentes del Mater-Bi (PBAT, almidón termoplástico y PCL) [15]. Por lo tanto, la GR muestra un efecto de compatibilizante y plastificante, ya que también se reflejó en la reducción de la temperatura de procesamiento, así como en el comportamiento de sus propiedades mecánicas, caracterizado por un aumento en el alargamiento a la rotura, una disminución significativa en la resistencia a tracción y la dureza, así como un incremento importante en la energía de impacto.

5.5. Propiedades Térmicas

La Figura IV.33 muestra las curvas del segundo calentamiento del ensayo de DSC, así como también las curvas del ciclo de enfriamiento, de las muestras añadidas con el 15 % en peso de resina de pino. Se toman estas formulaciones como ejemplo para mostrar

los cambios de DSC más claramente. Adicionalmente, los datos térmicos de todas las formulaciones se resumen en la Tabla IV.16.

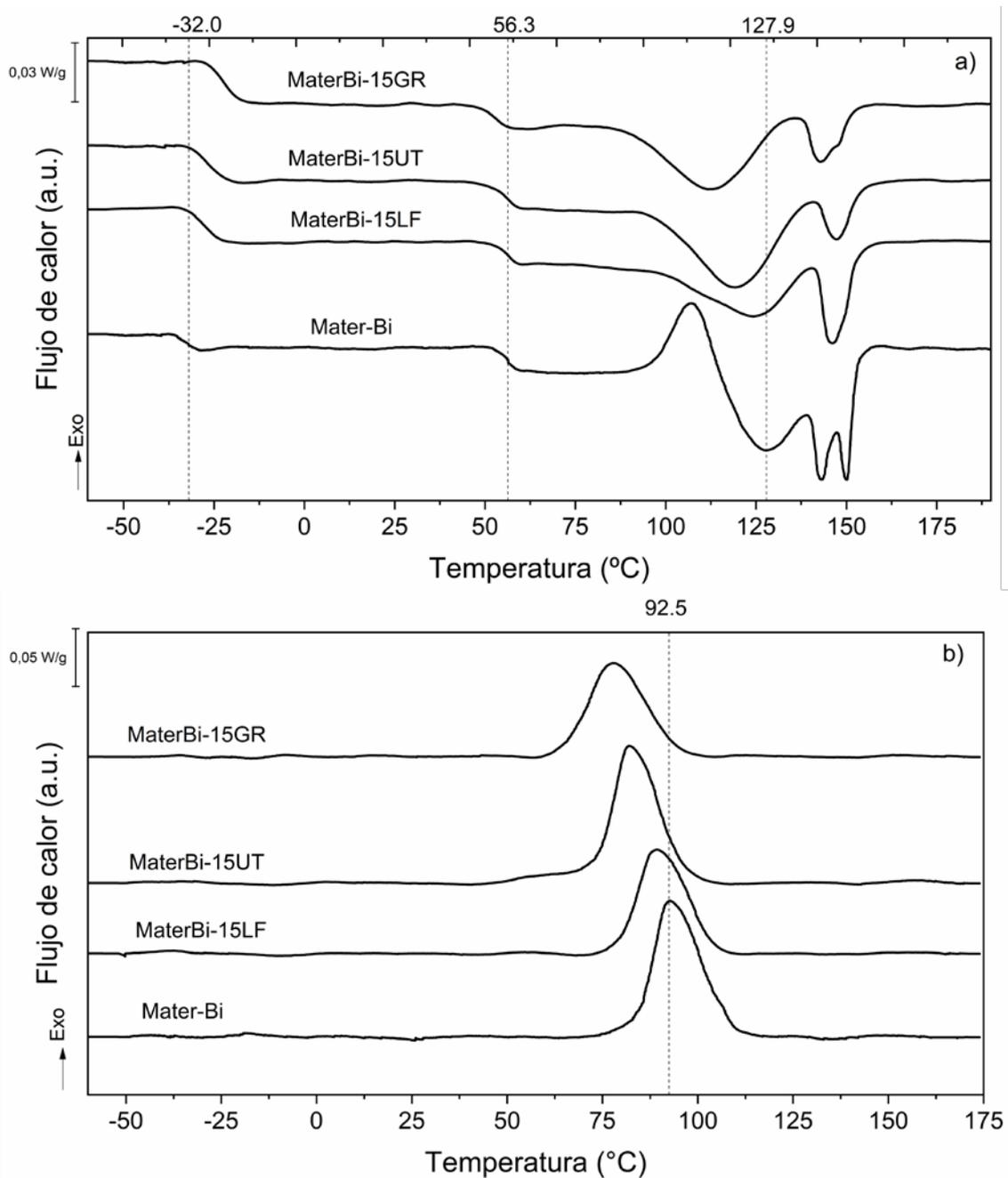


Figura IV.33. a) curva DSC del Segundo calentamiento y b) curva de enfriamiento del DSC para el Mater-Bi y las formulaciones con 15 % en peso de resina de pino y sus derivados

Tabla IV.16. Valores determinados del ensayo de DSC para las formulaciones de Mater-Bi con resina de pino y sus derivados

Formulación	T _g (°C)	T _{mPCL} (°C)	T _{cc} (°C)	ΔH _{cc} (J/g)	T _{mPBAT} (°C)	ΔH _{mPBAT} (J/g)	T _{mTPS} (°C)	ΔH _{mTPS} (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)
Mater-Bi	-32.0	56.3	107.3	2.2	127.9	2.3	150.3	2.5	92.5	9.2
MaterBi-5LF	-31.0	56.3	-	-	126.4	3.0	146.1	2.6	88.0	10.2
MaterBi-10LF	-29.1	56.5	-	-	123.9	3.6	146.6	2.1	86.9	11.1
MaterBi-15LF	-27.7	56.6	-	-	123.7	3.5	146.6	2.1	88.2	8.5
MaterBi-5UT	-29.7	57.3	-	-	124.2	3.7	147.4	2.1	86.6	9.5
MaterBi-10UT	-27.0	56.6	-	-	119.9	6.0	148.5	1.1	83.3	10.7
MaterBi-15UT	-27.0	56.4	-	-	118.9	5.9	147.6	1.0	81.7	9.5
MaterBi-5GR	-28.6	56.2	-	-	123.9	1.8	144.6	3.1	84.6	12.3
MaterBi-10GR	-25.3	54.1	-	-	122.4	2.6	142.8	2.5	82.9	9.9
MaterBi-15GR	-22.3	53.6	-	-	111.6	5.4	143.0	1.3	76.6	8.2

El Mater-Bi exhibió una transición térmica a -32 °C, correspondiente principalmente a la transición vítrea de la fracción PBAT (T_{gPBAT}) con una combinación de T_g de la fracción de almidón termoplástico (T_{gTPS}) del Mater-Bi [328], [338], [339]. Además, Mater-Bi presenta una transición térmica a 56.3 °C, atribuido a la fusión del PCL [65], [332], [340]. Puesto que el contenido PCL en Mater-Bi fue estimado menor al 10 % en peso [328], esta transición térmica es muy sutil y no se observa el pico de fusión. Además, la curva calorimétrica del Mater-Bi presenta un pico de cristalización en frío a 107.3 °C, atribuido a la cristalización en frío de la porción de PBAT. Finalmente, es posible determinar dos grupos de picos de fusión: uno a 124.7 °C, correspondiente a la fusión de la fracción de PBAT [338], y otros dos picos centrados a 150.3 °C atribuidos a la fusión de la fracción de almidón termoplástico [38]. La evaluación de la curva del ciclo de enfriamiento del ensayo DSC para la matriz Mater-Bi, que se muestra en la Figura IV.33-b, exhibe un pico a 92.5 °C atribuido a la cristalización de la fracción PBAT. Este pico fue también observado por Borchani *et al.* (2015), quienes usaron una matriz similar, del tipo Mater-Bi, es sus estudios [328], y por Lendvai *et al.* (2017) [39] y Muthuraj *et al.* (2015) [338], quienes trabajaron con mezclas de TPS-PBAT y con un PBAT degradado hidrolíticamente, respectivamente. No se pudo observar la T_{gPCL}, establecida entre -40 y -60 °C [65], [332], [341], posiblemente debido al contenido bajo de PCL en el Mater-Bi (estimado en < 10 % en peso).

Con respecto a los cambios en la temperatura de transición vítrea (T_g), los resultados mostraron que el efecto de las resinas en Mater-Bi es hacia incrementar ligeramente esta temperatura. Las resinas LF y UT incrementaron la T_g del material en aproximadamente 5 °C, cuando se usan en contenidos de resina del 15 % en peso. Mientras tanto, GR incrementó la T_g de la matriz en aproximadamente 10 °C, en el mismo contenido. Debido a que la T_g del material es atribuida a la porción del PBAT en el Mater-Bi, la tendencia sugiere que todos los aditivos usados en este trabajo son termodinámicamente compatibles con este componente del Mater-Bi [342]. Además, el

cambio de T_g a altas temperaturas podría mostrar que el PBAT interactúa de mejor manera con la porción de almidón termoplástico del material con la ayuda de las resinas de pino. Por lo tanto, esto incrementa la miscibilidad de estas dos porciones (PBAT/TPS), confirmando el efecto compatibilizante y plastificante de resinas.

Con respecto a la temperatura de fusión correspondiente a la porción de PCL (T_{mPCL}), típicamente encontrada en el rango de 40-60 °C [65], [332], [343], los derivados de resina de pino la modifican ligeramente. Se detectó un cambio a bajas temperaturas, debido a la interacción de las resinas con la porción de PCL del Mater-Bi. La PCL también se plastifica con los derivados de resina de pino, incluso si este efecto es ligeramente detectable en DSC (debido al bajo contenido de esta porción) [328]. Además, es posible notar que la GR tiene un efecto importante sobre la porción PCL como se muestra en la tendencia decreciente de T_{mPCL} , de los valores de la Tabla IV.16.

Si se analiza el pico de cristalización en frío, presente en Mater-Bi puro, definido por la T_{cc} , éste desapareció en todas las formulaciones que contenían resina de colofonia, sugiriendo que todas las formulaciones fueron capaces de promover la cristalización completa de la fracción de PBAT a la baja velocidad de enfriamiento aplicada durante el ensayo de DSC (10 °C/min). De hecho, mientras los valores de ΔH_c y ΔH_m de PBAT se mantuvieron similares al del Mater-Bi puro, el grado de cristalinidad de PBAT incrementó para todas las formulaciones que contenían resina.

Con respecto a la temperatura de fusión de la porción de PBAT (T_{mPBAT}), hubo un decremento notable en esta temperatura en todas las formulaciones con resina y sus derivados, principalmente cuando se usan UT y GR. La variación sobre esta temperatura alcanza 16 °C en la formulación MaterBi-15GR. Además, analizando la tendencia de la entalpía de fusión de la porción de PBAT (ΔH_{mPBAT}), esta incrementó a medida que incrementó el contenido de resina de pino en la formulación, independientemente del tipo de aditivo utilizado. Todos estos comportamientos muestran que los derivados de la resina de pino causan un importante efecto plastificante sobre la matriz polimérica de Mater-Bi, más específicamente con la porción de PBAT. Además, este comportamiento sugiere que todos los derivados de resina de pino estudiados son compatibles con la fracción de PBAT del Mater-Bi [38], [39], [328], [342].

Al analizar la temperatura de fusión (T_{mTPS}) y la entalpía de fusión (ΔH_{mTPS}) correspondientes a la fracción de almidón termoplástico presente en el Mater-Bi, es posible verificar una ligera interacción entre los derivados de resina de pino y la fracción de almidón termoplástico de las formulaciones. La temperatura de fusión disminuyó en aproximadamente 4 °C para las formulaciones que contienen LF y UT, y 7 °C en las formulaciones basadas en MaterBi-GR. Esto es un indicativo que GR tiene un mejor efecto plastificante sobre el Mater-Bi que las resinas modificadas químicamente (LF y UT). La entalpía de fusión tiene un comportamiento similar el cual tiende a disminuir más evidentemente en las formulaciones que contienen UT y GR. Esto explica la diferencia

entre las interacciones de LF y UT, y la interacción de GR con la matriz Mater-Bi. Por un lado, LF tiene principalmente un efecto cohesivo marcado sobre Mater-Bi, y UT tiene ambos efectos, plastificante y cohesivo, ya determinados al analizar las propiedades mecánicas. Por otro lado, GR le confiere un efecto plastificante/compatibilizante muy marcado, incluso mayor que los otros derivados de resinas, lo cual tiene una gran influencia en las propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas de las formulaciones basadas en la mezcla MaterBi-GR.

Finalmente, con respecto a la temperatura de cristalización (T_c), es posible observar que esas formulaciones muestran decremento notable en esta temperatura de transición que alcanza 5.6, 10.8, y 16 °C en las formulaciones con LF, UT, y GR al 15 % en peso, respectivamente. Por otro lado, no se observaron cambios significativos en la entalpía de cristalización (ΔH_c) para ninguna de las formulaciones de estudio.

Con respecto al ensayo de TGA, la Tabla IV.17 resume los valores obtenidos del ensayo, entre ellos, la temperatura de degradación inicial (determinada al 5 % de pérdida de peso, $T_{5\%}$) así como las temperaturas de máxima degradación (T_{max}), determinados en las curvas de TGA y DTG respectivamente. Por otro lado, la Figura IV.34 muestra las curvas termogravimétricas del Mater-Bi puro y las formulaciones con contenido del 15 % en peso de resina (LF, UT y GR). Mientras tanto,

Tabla IV.17. Temperaturas de degradación y descomposición térmica determinadas del ensayo de TGA para las formulaciones de Mater-Bi con resina de pino y sus derivados

Formulación	$T_{5\%}$ (°C)	T_{max1} (°C)	T_{max2} (°C)	T_{max3} (°C)
Mater-Bi	286	317	349	412
MaterBi-5LF	286	317	346	411
MaterBi-10LF	292	316	366	411
MaterBi-15LF	293	318	365	411
MaterBi-5UT	287	316	367	410
MaterBi-10UT	290	317	358	411
MaterBi-15UT	290	315	365	412
MaterBi-5GR	272	320	-	411
MaterBi-10GR	253	321	350	411
MaterBi-15GR	235	322	-	409

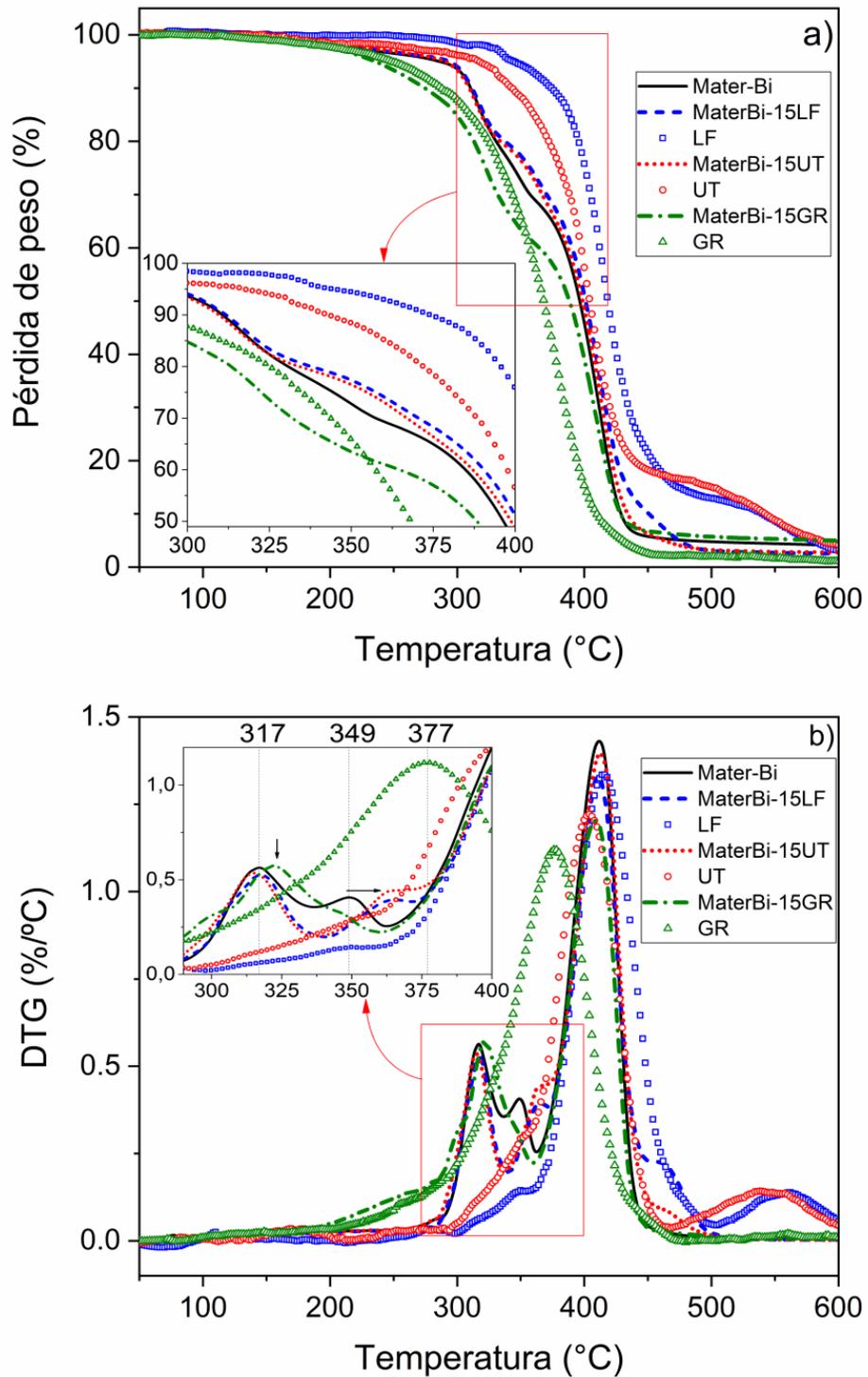


Figura IV.34. a) curvas de TGA y b) curvas de la DTG de las resinas estudiadas, la matriz Mater-Bi pura y las formulaciones con 15 % de resina

Los resultados muestran que la matriz polimérica usada en el estudio (Mater-Bi) presenta un proceso de degradación en tres pasos: el primer paso, de temperatura de

máxima degradación ubicada a 317 °C, corresponde a la degradación del almidón termoplástico [39], [316], [317], [330]; el segundo paso, encontrado a 349 °C, atribuido ya sea a la degradación de los agentes compatibilizantes, usualmente presentes en las formulaciones de Mater-Bi, o debido a las redes interpenetrantes formadas por el almidón con los poliésteres alifáticos aromáticos [316]. El tercer paso, con un pico de degradación máximo a 412 °C, corresponde a la degradación del PBAT [39]. Este pico podría superponerse con el pico de degradación de PCL, porque tienen temperaturas de degradación similares [65], y también porque su fracción en el Mater-Bi es menos del 10 % en peso [328].

La temperatura de inicio de degradación ($T_{5\%}$) incrementó hasta 4 y 7 °C en las formulaciones que contenían UT o LF, respectivamente. Por el contrario, en las formulaciones con GR, la temperatura de inicio de degradación tuvo un decremento notable entre 14 °C (en la formulación MaterBi-5GR) y 51 °C (en la formulación MaterBi-15GR), comparadas con Mater-Bi puro. Este comportamiento es atribuido a las características térmicas inherentes de cada derivado de resina de pino, donde la GR empezó la degradación a temperaturas más bajas que LF o UT, dado que los ésteres de pentaeritritol de colofonia (UT y LF) presentan una estructura química térmicamente más estable y también una mejor interacción con la matriz polimérica mediante las interacciones de enlace hidrógeno que conducen a un efecto estabilizador, el cual protege a la matriz polimérica de la degradación térmica.

Como se discutió para el Mater-Bi, todas las formulaciones que contenía resina exhibieron una degradación en tres pasos. Las temperaturas de máxima degradación (T_{max}) presentaron los siguientes comportamientos: T_{max1} incrementó sus valores en las formulaciones de MaterBi-GR, mientras que LF y UT no modificaron sus temperaturas. Además, T_{max2} tiende a incrementar sus valores hasta 18 °C en MaterBi-10LF y MaterBi-5UT. En contraste, para formulaciones con GR, el pico correspondiente a T_{max1} se superpuso con el pico correspondiente a la T_{max2} . Este comportamiento revela que la GR tuvo una mejor interacción con la porción de almidón termoplástico de Mater-Bi, que LF y UT. Sin embargo, la estabilidad térmica de las formulaciones que contienen GR tiende a disminuir, y aquellas con resinas modificadas químicamente, LF y UT, tienden a aumentar.

Por otro lado, la adición de las resinas no influyó en la etapa de degradación correspondiente a la porción PBAT del material polimérico (T_{max3} , reportado en la Tabla IV.17), aunque la tendencia de esta temperatura es a disminuir en contenidos altos de resina GR. Además, en las curvas DTG, que se muestran en la Figura IV.34-b, es importante notar que las curvas MaterBi-15LF y MaterBi-15UT presentaron un pico cercano a 460 °C debido a la resina remanente en las formulaciones, como se puede ver del DTG de estos éster de pentaeritritol de colofonia puros, en la misma figura [344].

Finalmente, la Tabla IV.18 muestra la temperatura de deflexión térmica (HDT) para las mezclas preparadas, donde es posible verificar que esta propiedad siguió la misma tendencia de las propiedades ya discutidas. Es decir, la resina LF no cambió significativamente los valores de HDT. De hecho, las cadenas de Mater-Bi no tuvieron fácil movimiento, debido al bajo efecto de compatibilización de la resina. Este comportamiento también permitió confirmar la falta del efecto plastificante de LF. Mientras que, agregando 10 % en peso de GR o 15 % en peso de UT, el HDT se redujo a temperatura ambiente, confirmando su importante efecto plastificante, ya que UT y GR facilitan los movimientos libres de las cadenas de polímero.

Tabla IV.18. Valores de temperatura de deflexión térmica (HDT) para las formulaciones estudiadas

	HDT (°C)		
Mater-Bi	35.6		
Contenido de resina (% m/m)	LF	UT	GR
5	33.8	34.5	32.8
10	31.3	25.6	*
15	34	*	*

* HDT menor que la temperatura ambiente (25 °C)

5.6. Propiedades mecánicas dinámicas

El efecto de los derivados de resina de pino en las propiedades mecánicas dinámicas de Mater-Bi fue estudiado mediante ensayos de DMA. La Figura IV.35 presenta la evolución del módulo de almacenamiento (G') (Figura IV.35-a) y la relación entre el módulo de pérdida (G'') y (G'), representado por la tangente del desfase de estas dos variables ($\tan \delta$) (Figura IV.35-b), graficados en función de la temperatura y del tipo de resina.

Como se discutió anteriormente, las resinas LF y UT tienen un efecto de compatibilización entre la resina y la matriz polimérica, mientras que la resina UT también muestra un efecto plastificante. Por otro lado, incrementando la cantidad de GR existe una mayor disminución en los valores del módulo de almacenamiento, lo que sugiere un efecto solubilizante, compatibilizante y plastificante. Si se observa la tendencia de G' en la Figura IV.35-a, en la curva correspondiente a Mater-Bi puro, se observan dos importantes pérdidas de G' [336]. El primero corresponde a la combinación de transición vítrea del PBAT y de la porción de almidón termoplástico del Mater-Bi (T_{gPBAT} y T_{gTPS}) asociado con el pico en $\tan \delta$ a -28 °C [39].

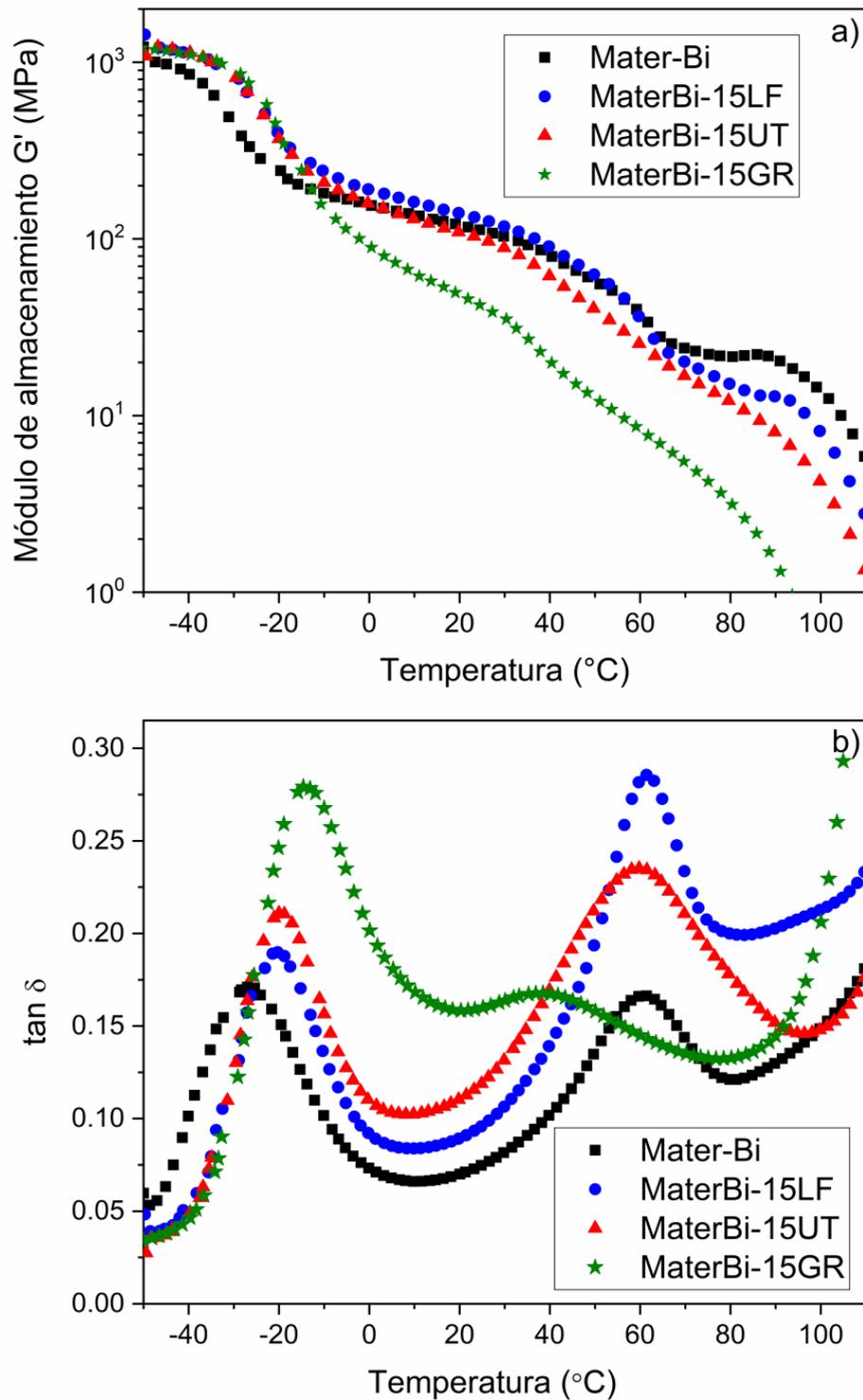


Figura IV.35. Resultados del análisis de DMA: a) módulo de almacenamiento G' y b) curvas del factor de amortiguación mecánica para el Mater-Bi puro y las formulaciones con derivados de resina de pino al 15 % en peso

La segunda mayor pérdida de G' está asociada con el pico de $\tan \delta$ a 60 $^{\circ}\text{C}$, correspondiente a la porción de PCL y los aditivos del Mater-Bi, lo cual representa el 10

% en peso de la matriz polimérica, como se ha discutido antes en los análisis de FTIR y DSC [338]. Por lo tanto, en los análisis mecánicos dinámicos (DMA), se observó un pico aproximadamente a 60 °C que coincide con la temperatura de fusión de la PCL [38], [340].

Por debajo de la primera T_g (T_{gPBAT} y T_{gTPS}), las formulaciones de Mater-Bi con 15 % en peso de UT, LF y GR tienen un valor más alto de G' que el Mater-Bi puro. Adicionalmente, por encima de esta T_g , las formulaciones que contienen 15 % en peso de UT y LF proveen valores más altos de G' , incrementando los valores del componente elástico de la matriz polimérica. Esto debido a la interacción química entre derivados de resina y los componentes del Mater-Bi. Además, este comportamiento contribuye a una mayor cohesión entre los componentes del Mater-Bi, observado ya en otras propiedades. Esta interacción puede ser debido a que las moléculas de las dos resinas modificadas químicamente actúan como agente compatibilizante, y obstaculizan el movimiento molecular de las cadenas poliméricas. Sin embargo, la formulación con 15 % en peso de GR mostró valores de G' por debajo de los obtenidos por Mater-Bi puro. En este caso, GR actúa como un agente plastificante entre los componentes de la matriz (almidón plastificante, PBAT y PCL), lo que aumenta el volumen libre intramolecular y la solubilidad entre ellos [15], [39]. Esto ocasiona una interacción menor entre los grupos funcionales de las cadenas de polímeros y consecuentemente aumenta su fluidez. Además, la procesabilidad de las formulaciones de Mater-Bi con resinas es más fácil que la que Mater-Bi puro, destacando las formulaciones basadas en Mater-Bi-GR.

Si se analizan los picos encontrados en la gráfica de $\tan \delta$, en la Figura IV.35-b, es posible corroborar el efecto de las resinas LF, UT y GR sobre la matriz. Como se observó en los resultados del DSC, LF y UT actúan como agentes cohesivos, probablemente como consecuencia de las interacciones químicas entre los grupos funcionales de los componentes poliméricos y de los grupos funcionales de los derivados de resina modificados, comentados en el análisis de FTIR [125], [160], [328]. De hecho, el pico de $T_{gPBAT} - T_{gTPS}$, localizado entre -20 y -25 °C, fue bien definido y separado del pico correspondiente a la fusión de PCL (localizado aproximadamente a 60 °C) [340]. En contraste, las formulaciones Mater-Bi-GR exhibieron un comportamiento muy diferente: primero, el pico (correspondiente a $T_{gPBAT} - T_{gTPS}$) fue desplazado a temperaturas más altas (15 °C en la formulación Mater-Bi-15GR). Estos cambios indican un mejoramiento en la adhesión interfacial entre los componentes de Mater-Bi puro y las resinas [39]. En segundo lugar, el pico de la componente PCL a 60 °C desapareció. El segundo pico de la curva de Mater-Bi-15GR, que se observa en la Figura IV.35-b, corresponde a la fusión de GR. La desaparición del pico de fusión se debe al gran efecto de compatibilización de la resina GR sobre los componentes de Mater-Bi. Además, dicho efecto resulta en un gran incremento de la solubilidad de las tres fracciones poliméricas de Mater-Bi (PBAT, TPS y PCL), lo que incrementó la miscibilidad entre ellas, debido a la presencia de GR, además de conferir un importante efecto plastificante. Finalmente, estos resultados concuerdan con la facilidad de procesabilidad de las formulaciones

estudiadas, la menor dureza Shore D, así como la temperatura de fusión más baja de formulaciones de MaterBi-GR, los cuales son indicativos de un efecto compatibilizante-plastificante de GR en la matriz Mater-Bi.

5.7. Desintegración bajo condiciones de compostaje

En la Figura IV.36 se presentan las imágenes comparativas de la desintegración de la colofonia (GR) y sus derivados (LF y UT) en condiciones de compostaje para diferentes días de incubación. Se puede ver que LF no exhibe fragmentación durante los 180 días de incubación. UT por otro lado, muestra signos de fragmentación a partir del día 14. Finalmente, GR muestra una fragmentación y desintegración mucho más rápida. Se fragmenta a partir del día 7 y se desintegra totalmente a los 90 días de ensayo. Estos resultados indican que los derivados de colofonia son más estables y menos propensos a la degradación hidrolítica que la colofonia sin modificar, debido a las modificaciones en su estructura, las cuales se pueden observar en la Figura III.2 [233], [299]. Además, LF, al tener un menor número ácido (11.9) que UT (15), tiene menor cantidad de grupos hidroxilos disponibles para una interacción hidrofílica, lo que baja su capacidad de degradación por un mecanismo hidrolítico, y por este motivo es la resina que tarda más en desintegrarse, en comparación con GR y UT [240].

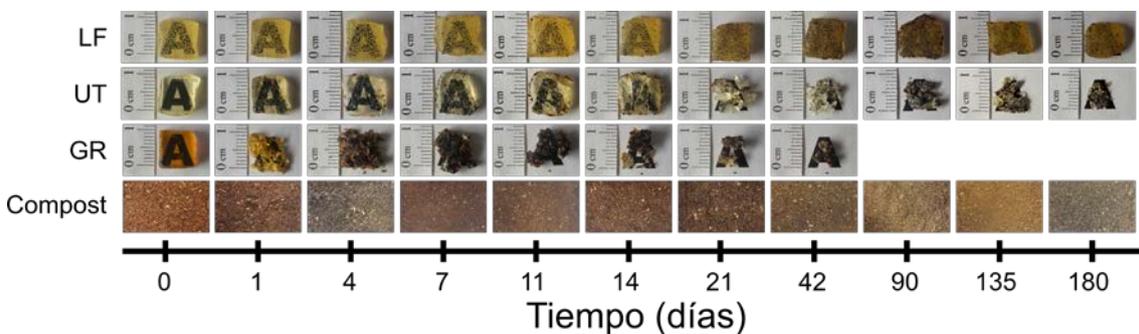


Figura IV.36. Aspecto visual de las muestras de los derivados de colofonia recuperados a diferentes días de incubación bajo condiciones de compostaje

En la Figura IV.37 se presentan el resultado cuantitativo de este ensayo mediante las curvas del grado de desintegración con respecto al tiempo de incubación para los derivados de colofonia estudiados. Se puede apreciar de mejor manera la diferencia en las velocidades de desintegración de cada una de las resinas. La GR se degrada 95 % a los 42 días y se desintegra completamente a los 90 días de incubación, UT se degrada un 80 % en 180 días de incubación y LF tan solo pierde 5 % de su masa inicial. Aun cuando UT alcance un alto grado de desintegración, tiene una velocidad de degradación mucho menor que GR.

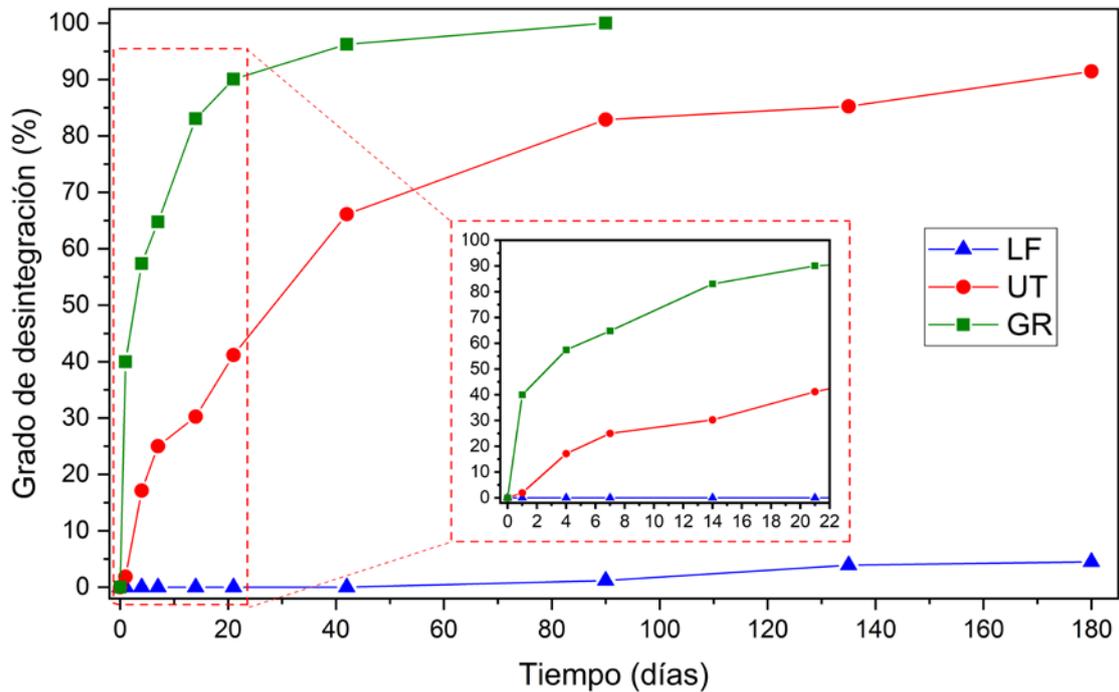


Figura IV.37. Grado de desintegración de las muestras de los derivados de colofonia a diferentes días de incubación bajo condiciones de compostaje

Por otro lado, en la Figura IV.38 se presentan las fotografías comparativas del aspecto visual de las formulaciones de estudio, Mater-Bi y MaterBi-derivados de colofonia, en diferentes días de incubación bajo condiciones de compostaje. Se observa que la opacidad de las muestras aumenta durante el ensayo, presentando cambios notorios desde el día 1 de incubación, donde las muestras pierden transparencia. En el día 14 se hace notoria la coloración amarillenta para todas las muestras y en el día 90 se puede ver que todas las formulaciones se tornan negras. Estos cambios de coloración se deben a las condiciones del compost en el que están enterradas las muestras, las cuales cambian conforme avanzan los días de incubación. Este cambio en la coloración y la opacidad indican un cambio en el índice de refracción del material que puede ser debido a una degradación hidrolítica, por la presencia de agua, y/o a la presencia de compuestos de bajo peso molecular formados por un ataque enzimático a los enlaces glucosídicos de la componente de almidón de la matriz Mater-Bi [18], [345]. La pérdida de transparencia es un indicativo que la degradación bajo condiciones de compostaje inicia en la parte amorfa de los materiales estudiados [18].

En la Figura IV.39 se presenta la cuantificación de la desintegración mediante las curvas del grado de desintegración con respecto al tiempo de incubación para el Mater-Bi y las formulaciones con derivados de colofonia. Se puede notar que para Mater-Bi y las mezclas MaterBi-derivados de colofonia, la cinética de degradación es similar, con ligeras variaciones hacia el final del ensayo (180 días). El grado de desintegración tiene un incremento progresivo con el tiempo de incubación. Hasta el día 21, la velocidad de

desintegración es alta, llegando a valores de desintegración entre el 15 y 20 % para todos los materiales. A partir del día 21, la curva se torna asintótica, mostrando una disminución en la velocidad de degradación en todas las formulaciones de estudio. El Mater-Bi no llega a desintegrarse completamente durante los 180 días de ensayo, llegando a un máximo de 28 % de desintegración. Este resultado guardan estrecha relación con lo reportado por Mohee *et al.* (2008), quienes obtuvieron un 26.9 % de desintegración a 72 días, para un material del tipo Mater-Bi [346].

Hay que recordar que el Mater-Bi es un material comercial que según Borchani *et al.* (2015), su contenido es alrededor de 70 % en peso de PBAT, 20 % en peso de TPS y 10 % en peso de PCL y aditivos [328]. Por este motivo, el tiempo de desintegración de la matriz Mater-Bi se ve afectada respecto al tiempo que toman en desintegrarse los componentes puros. Sessini *et al.* (2019) encontraron que una matriz de TPS puro se degrada completamente en 60 días [317]. Otras fuentes muestran que la desintegración máxima del TPS es de 73 % sin importar el tiempo de ensayo [347] y de 87 % a los 90 días de ensayo [348], [349]. Por su parte, la bibliografía refiere que la PCL se degrada completamente entre 45 y 90 días [350], [351]. La desintegración PBAT es mucho más lenta y puede demorar hasta 180 días en desintegrarse un 90 % [352], aunque otros autores reportan que toma 230 días en alcanzar apenas el 35 % de desintegración, bajo las mismas condiciones de compostaje de este estudio (58 °C) debido a que su estructura debe ser hidrolizada antes que los microorganismos lo consuman como fuente de nutrientes [353]. La componente mayoritaria del Mater-Bi es el PBAT (en un 70 %), lo que explicaría el bajo grado de desintegración obtenido para esta matriz en el presente estudio.

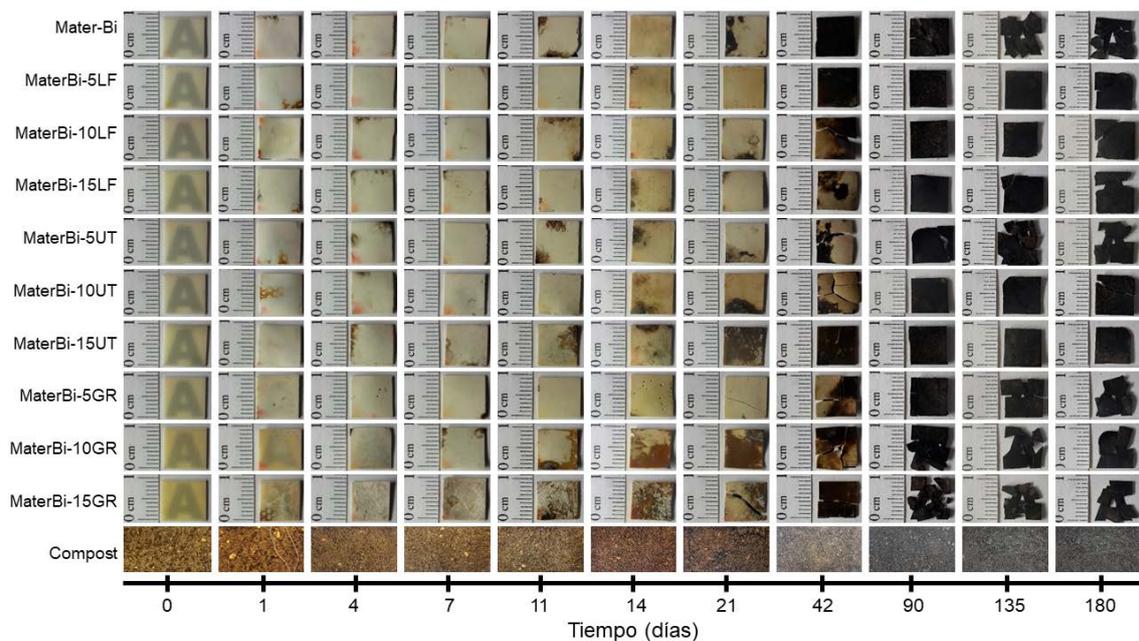


Figura IV.38. Aspecto visual de las muestras de Mater-Bi y Mater-Bi-derivados de colofonia recuperados a diferentes días de incubación bajo condiciones de compostaje

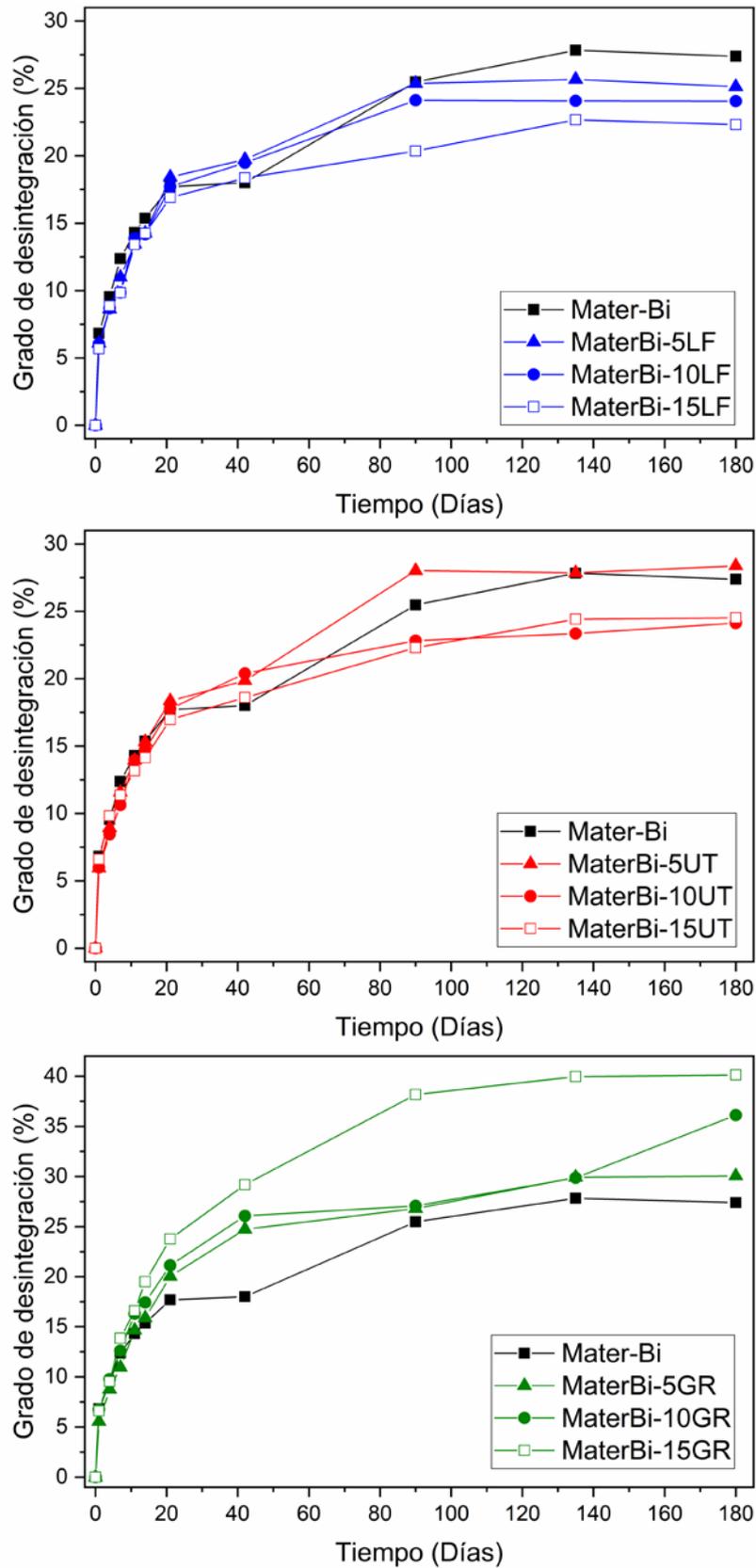


Figura IV.39. Grado de desintegración de las muestras de Mater-Bi y MaterBi-derivados de colofonia a diferentes días de incubación bajo condiciones de compostaje

En las formulaciones que contiene resinas de colofonia y derivados, el comportamiento varía ligeramente respecto al de la matriz Mater-Bi. De manera general, en la Figura IV.39 se puede verificar que a partir del día 90, el valor de desintegración se mantiene constante para todas las formulaciones, y aumenta hacia el día 180 para las formulaciones que contienen GR (sobre todo en MaterBi-10GR y en MaterBi-15GR). Sin embargo, las formulaciones que contienen resinas de pino modificadas (LF y UT) disminuyen el grado de desintegración de los materiales. Es así como se determinó que los derivados de colofonia influyen la desintegración del material de dos formas distintas. Por un lado, la resina sin modificar (GR) aumenta el grado de desintegración conforme el aumento de su composición en la matriz, siendo el MaterBi-15GR la que mayor grado de degradación presenta, un 15 % mayor comparado con el Mater-Bi puro, alcanzando un grado de desintegración final del 40 % en 180 días de ensayo. Por otro lado, la adición de UT o LF disminuyen la capacidad de desintegración del material (alcanzando valores entre 20 y 25 % de desintegración en 180 días de ensayo), debido a la menor disponibilidad de grupos hidrófilos dada la modificación de su estructura [299], como se discutió anteriormente. Esta diferencia de comportamiento de las resinas de colofonia y derivados se explica con la diferencia de velocidades de desintegración determinada para los compuestos puros (reportado en la Figura IV.36 y Figura IV.37), donde se observa que la GR se desintegran mucho más rápido que sus derivados modificados (LF y UT), quienes ralentizan la desintegración. Esto representa una ventaja en cuanto al uso de los distintos derivados de colofonia como aditivos, ya que permiten tener una ventana de acción más amplia frente a la desintegración del material, dependiendo del comportamiento final deseado.

Destaca además que la fragmentación del material es dependiente del tipo de aditivo de en la mezcla, así, en la Figura IV.38 se advierte que para las mezclas que contiene GR, la fragmentación inicia el día 21 de ensayo, mientras que para aquellas que contienen UT y LF, inicia el día 42. La matriz Mater-Bi se fragmenta entre el día 42 y 90. Estos resultados indican que los derivados de colofonia tienen un efecto directo en la degradación y desintegración del material, y están en concordancia con lo discutido en el análisis de espectroscopía de FTIR, en este capítulo (numeral IV.5.2), en donde se determinó que LF y UT forman interacciones hidrolíticas con la matriz de Mater-Bi, lo contribuyen a una mejor cohesión con la matriz de Mater-Bi, haciéndola más resistente [233]. Es debido a estas interacciones que la capacidad de degradación hidrolítica del Mater-Bi disminuye al mezclarse con LF y UT, y por el contrario, la GR permite una mayor movilidad de las cadenas del material [233], lo que facilita la degradación enzimática.

6. Estudio microestructural de mezclas de colofonia y sus derivados con un almidón termoplástico comercial

6.1. Caracterización de la microestructura por FESEM

La Figura IV.40 muestra imágenes FESEM adquiridas para cada formulación de estudio. Las imágenes a mayores aumentos fueron coloreadas para contrastar de mejor manera las diferentes fases observadas. En el caso del Mater-Bi puro (Figura IV.40-a y Figura IV.40-a'), se observa una fase dispersa de partículas esféricas (1) de entre 1.4 a 4.6 μm de diámetro, que correspondería a la fase cristalina del almidón termoplástico, marcada como TPSc, compuesta por los gránulos de almidón no plastificados [1], [290], [293], [354]. La fase matriz (2), presenta un aspecto rugoso y contiene lagunas de aspecto liso (3), que deben corresponder a la fase amorfa del almidón termoplástico, TPSa y a la fase PBAT, respectivamente [280], [288], [354]–[356]. Dentro del PBAT se puede observar regiones donde se revelan partículas muy finas. Estas partículas podrían corresponder al PCL y aditivos que se ha quedado retenido en el seno del PBAT, cuya función es precisamente mejorar la compatibilidad PBAT/TPS [233], [328]. Además esta hipótesis coincide con el hecho de que el PCL presenta mayor solubilidad con el PBAT [357] y es compatible con la fase de TPS [358]. La posible concentración heterogénea del PCL en el PBAT y sus posibles consecuencias será estudiada posteriormente con la técnica de AFM.

Por otro lado, se revelan grietas que delimitan las fronteras de cada fase. Ese tipo de fallo indica una baja miscibilidad de los componentes, generando una microestructura con poca cohesión entre fases. La falla debido a la poca miscibilidad para esta formulación ocurre tanto en la interfase TPSc/TPSa (marcado como f1), entre TPSc/PBAT (f2) y entre TPSa/PBAT (f3). La mayor incompatibilidad se revela entre el PBAT y el TPSa, mostrando grandes grietas entre ambas. De este modo, se corrobora el fallo de miscibilidad entre las fases para la formulación de Mater-Bi. La falta de cohesión de la microestructura observada, conducen, por tanto, a bajas propiedades mecánicas resultantes (descritas en el capítulo IV.5), justificando el estudio de nuevas formulaciones que conduzcan a mejorar la compatibilidad entre fases.

Hay que notar que, probablemente, las grietas fueron provocadas/reveladas por el arrastre de la cuchilla del ultramicrotomo. Precisamente, este modo de preparación de las muestras ha resultado exitoso para revelar tanto la microestructura como el tipo de fallo, nunca antes observado con esta claridad y nivel de detalle en bibliografía. Por este mismo efecto, también se observa que algunas partículas de TPSc han saltado de la fase matriz, dejando el correspondiente hueco, como se observa en la Figura IV.40-a.

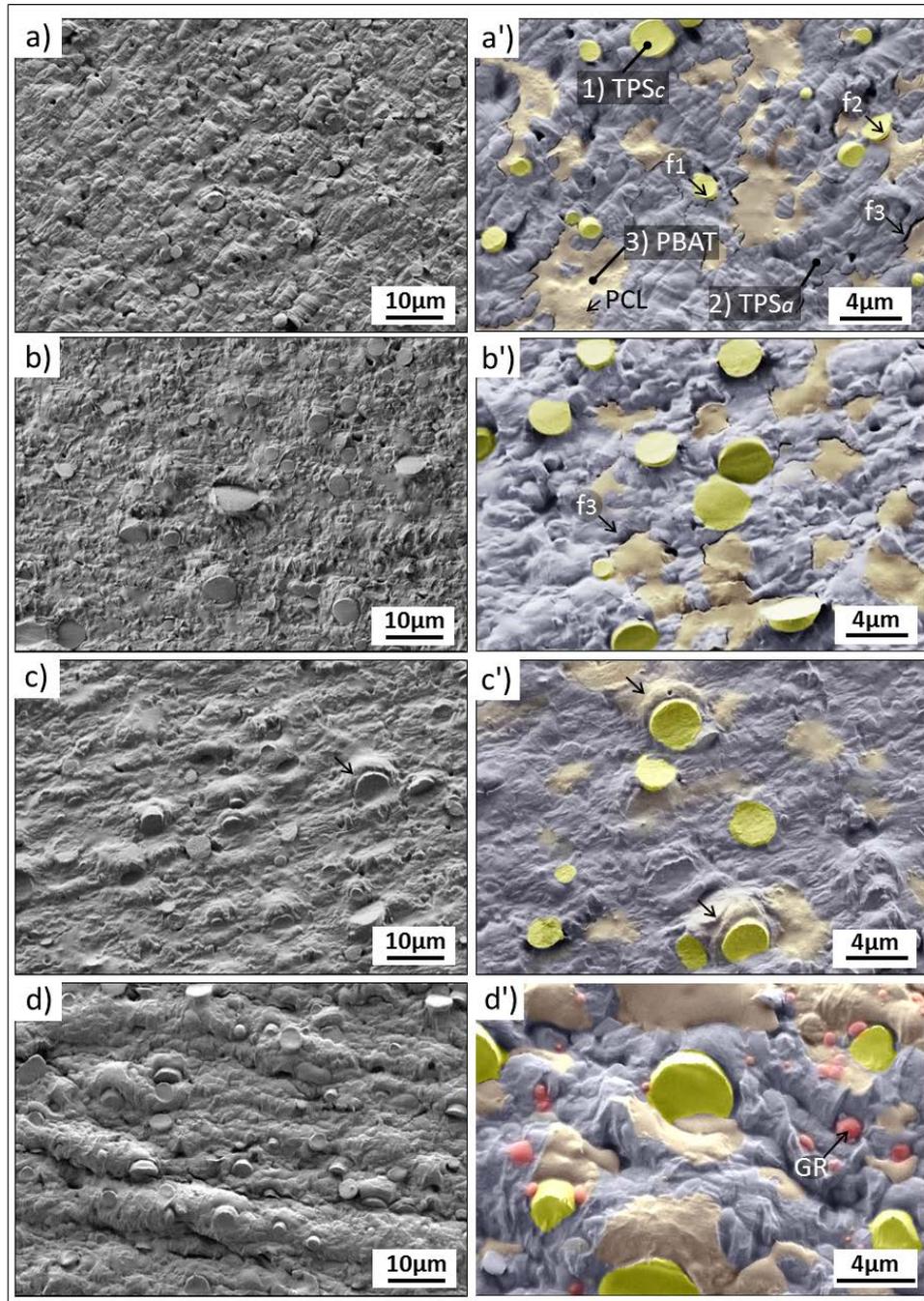


Figura IV.40. Imágenes FESEM de los materiales de estudio: a), a') Mater-Bi, b), b') MB-15LF, c), c') MB-15UT y d), d') MB15-GR

La Figura IV.40-b y la Figura IV.40-b', muestran la microestructura de la formulación de MB-15LF. La microestructura obtenida es muy similar al de Mater-Bi puro, revelándose de manera clara las fases anteriormente descritas y el fallo de miscibilidad PBAT/TPSa. Sin embargo, se observa una ligera mejora de miscibilidad entre la fase TPSc y TPSa.

Este efecto se confirma por no encontrar partículas de TPSc desprendidas de la fase matriz y además, la fase TPSa muestra buena cohesión/humectabilidad hacia la fase cristalina TPSc. Estas observaciones conducen a pensar que el LF aumenta la miscibilidad entre la fase cristalina y amorfa del TPS, mientras que no mejora la compatibilidad del TPS con el PBAT.

En cambio, la microestructura de la formulación MB-15UT (mostrada en la Figura IV.40-c y Figura IV.40-c'), muestra una mejora en la miscibilidad de entre todas las fases del material. En este caso no hay fallo de cohesión en los bordes de fase y además la fase PBAT está muy diluida en la TPSa, siendo difícil delimitar su frontera de grano. Además, el PBAT aumenta la compatibilidad hacia el TPSc, encontrándose en la interfase entre las partículas TPSc y la fase matriz TPSa. Otro efecto de la buena miscibilidad es el tipo de mecanismo de deformación observado alrededor de las partículas de TPSc. Mientras que anteriormente, la TPSc era arrancada o separada con respecto a la fase matriz, en las formulaciones con 15 % en peso de UT, la buena cohesión TPSc/PBAT conduce a un giro de las partículas sin fallo de cohesión. Este efecto se observa por el abultamiento del material colindante y la inclinación del plano del corte del TPSc con respecto al resto de superficie (ver las flechas en la Figura IV.40-c').

Finalmente, la superficie de corte de la formulación MB-15GR se muestra en la Figura IV.40-d y Figura IV.40-d'. Estas figuras muestran dunas y mecanismos de arrastre muy plastificados. Este efecto se puede explicar por el efecto pegajoso (tack) del aditivo GR, el cual genera mecanismos adhesivos y de arrastre provocados por la cuchilla del ultramicrotomo, favorecido además por la menor rigidez esperada para esta formulación. Esto concuerda con el efecto plastificante y compatibilizador que ha demostrado la gum rosin (GR) en este tipo de materiales, como se discutió en el capítulo IV.5. La microestructura se aprecia como si hubiera alcanzado un estado líquido por la forma de gotas del PBAT, que ahora parece que se concentra en la interfase entre el TPSc, y es difícil determinar por esta técnica si también está diluido en el TPSa. Esta observación concuerda con el efecto de disminución de temperatura de procesamiento de las formulaciones que contienen GR, discutido en el capítulo IV.5.

De este modo, la GR modifica notablemente las propiedades reológicas de la muestra (disminuye la viscosidad, humectabilidad y la tensión superficial). Al ser extruida a una temperatura más alta de la necesaria, provoca una mayor humectabilidad de la fase PBAT en el material. No se revelan grietas que indiquen fallos por incompatibilidad entre fases. Por otro lado, se encuentran pequeñas partículas (coloreadas en rojo en la Figura IV.40-d y Figura IV.40-d') que pueden asociarse a la saturación de contenido de GR en la mezcla. Estas pequeñas partículas provocaron surcos sobre el TPSa durante el corte, indicando una mayor dureza.

Para corroborar estas hipótesis se realizó un estudio microestructural mediante la técnica de AFM, para determinar las propiedades nanomecánicas de las fases individuales, así como el componente adhesivo de cada fase.

6.2. Caracterización de las propiedades de la microestructura por AFM-QNM

Con el fin de estudiar las propiedades mecánicas de las interfases y fases individualmente, se escanearon y analizaron áreas de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ de cada una de las muestras, utilizando AFM-QNM. La Figura IV.41 muestra el canal error de la fuerza máxima (Peak Force-error) adquirido para cada formulación. Los resultados de AFM muestran que el Mater-Bi puro (Figura IV.41-a), revela la misma microestructura que mediante FESEM, corroborando la viabilidad de los datos nanomecánicos que se discuten más adelante. También se revela el fallo de miscibilidad entre fases, como muestra el detalle en Figura IV.41-a', para el Mater-Bi puro, representada en 3D.

Con esta técnica se consigue revelar con mejor resolución que el FESEM, la localización heterogénea del PCL (y aditivos) en el PBAT. Se observa PBAT sin PCL en la Figura IV.41-a', marcada con flecha I, y PBAT con PCL solubilizado en la misma figura, marcada con flecha II. El PCL se revela como partículas muy finas y se concentran en ciertas regiones del PBAT. Por otro lado, descubrimos que existen diferencias de miscibilidad entre el PBAT y TPSa según la localización del PCL dentro de un mismo grano de PBAT. Es decir, la zona del PBAT donde no se revela PCL, muestra un fallo por miscibilidad entre PBAT/TPS (se puede observar un borde con presencia de grieta, en la Figura IV.41-a'), mientras que las zonas del PBAT ricas en partículas de PCL coinciden con una buena miscibilidad con el TPS aledaño, corroborando el efecto compatibilizador del PCL [357], [358].

La imagen para la formulación MB-15LF (Figura IV.41-b) coincide con los datos observados por FESEM y aparentemente muestra el mismo tipo de microestructura que con Mater-Bi aunque la compatibilidad aumenta ligeramente entre fases, especialmente PBAT con TPSc. La muestra MB-15UT (Figura IV.41-c) muestra una superficie más lisa y homogeneizada donde la fase PBAT revela claramente una buena miscibilidad con el TPSc. El PBAT se observa como una fase licuada que moja a las partículas de TPSc. Finalmente, la formulación TPS-15GR (Figura IV.41-d) mostró una elevada miscibilidad entre componentes con un importante efecto de arrastre plastificado y de aspecto de baja viscosidad, que se resolvió con una microestructura texturizada por el arrastre de la cuchilla, y que indica unas propiedades mecánicas de conjunto, muy diferentes al resto de las formulaciones ensayadas.

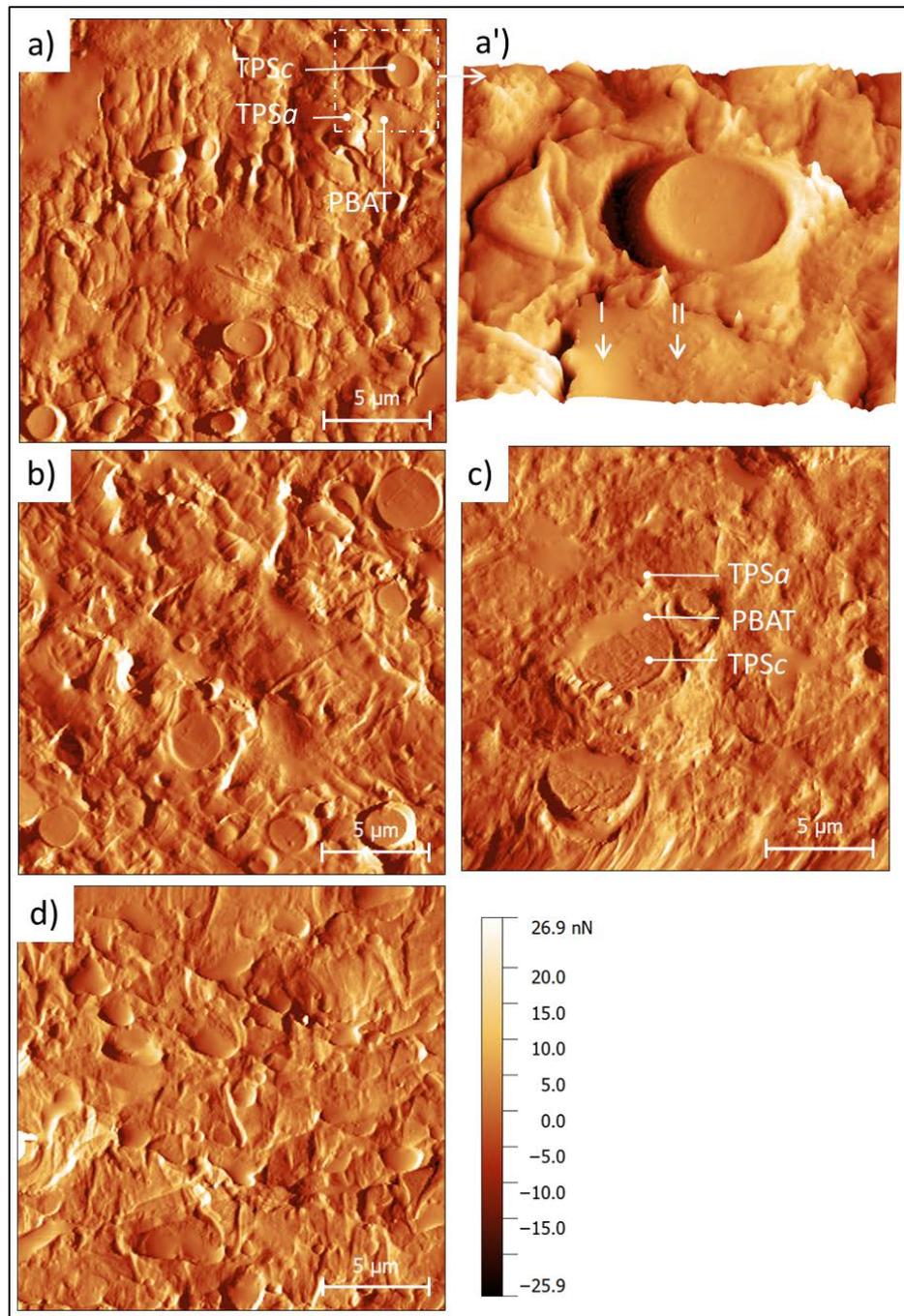


Figura IV.41. Canal error obtenido por AFM de las muestras estudiadas: a), a') Mater-Bi, b) MB-15LF, con (I) PBAT libre de PCL y (II) partículas de PCL, c) MB-15UT y d) MB-15GR

En el mismo ensayo de AFM se registraron las curvas fuerza-penetración en cada punto de contacto entre la punta y la superficie de cada muestra. Del análisis de estas curvas se obtiene el componente adhesivo y la rigidez de contacto [246]. La Figura IV.42 muestra el mapa de adhesión para la muestra Mater-Bi, a modo representativo. Al analizar la respuesta adhesiva de cada fase independiente, se observó que el PBAT y

las partículas de TPSc presentan un componente adhesivo similar (alrededor de 4.5 nN). Por otro lado, la matriz amorfa TPSa presenta el mayor comportamiento adhesivo (alrededor de 6.5 nN). Al estudiar la fuerza de adhesión del conjunto que cada muestra, se comprobó que todas las formulaciones dieron un promedio adhesivo similar de 5.4 ± 0.9 nN, excepto para la formulación MB-15GR con un valor promedio de 8.32 ± 2.5 nN. Este comportamiento coincide con el mayor comportamiento adhesivo atribuido para esta muestra según la observación microestructural, confirmando el efecto del GR sobre las propiedades fisicoquímicas del conjunto del material. Estos datos y sus consecuencias reológicas deberán de tenerse en cuenta por las posibles consecuencias que puedan tener en procesos de fabricación y aplicación final [233].

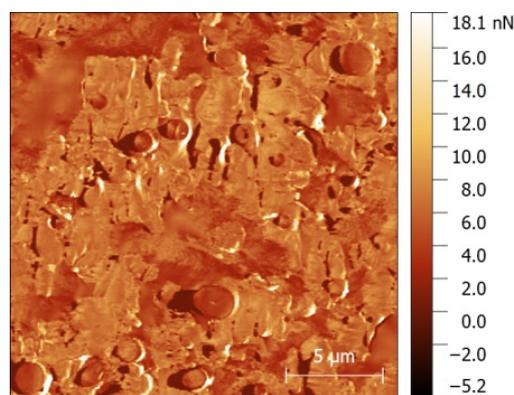


Figura IV.42. Mapa de fuerza de adhesión adquirido por la técnica de AFM-QNM en el Mater-Bi puro

Por otro lado, los resultados de Módulo elástico de todas las formulaciones se muestran en Figura IV.43. Del análisis del Mater-Bi puro (Figura IV.43-a y Figura IV.43-a'), se obtuvo que el módulo elástico de la fase TPSa (matriz color oscuro), fue de $E=2$ GPa, mientras que las partículas de TPSc mostraron valores $E=12$ GPa. El PBAT, mostró una dispersión de valores de entre $E=12.5$ GPa a 17 GPa, resultando la fase más rígida. Las regiones más rígidas de la fase PBAT coinciden con las zonas donde se revelan partículas de PCL. Sin embargo, estas partículas son muy finas y sobresalen de la superficie, lo que puede provocar un área de contacto mal estimada y por lo tanto los valores de E pueden estar sobreestimados. Futuros estudios serán necesarios para corroborar el efecto rigidizador de la PCL en el PBAT. De este análisis se entiende que la fase matriz TPSa es un aproximadamente un 30 % menos rígida que el PBAT y las partículas de TPSc.

El valor de E de cada fase se mantuvo similar para todas las formulaciones aunque los cambios en las interfases fueron diferentes, suavizándose el gradiente de módulo al añadir aditivos, según se evidencia en la Figura IV.43. De este modo se puede concluir que la fase dispersa PBAT y TPSc se comporta como refuerzo de la fase matriz TPSa,

menos rígida. Los mapas de rigidez también revelan con mayor contraste la localización de cada fase. La Figura IV.43-b, que corresponde al MB-15LF, muestra un PBAT muy diluido en la fase TPSa, corroborando la mejora de la solubilidad con la fase matriz. Sin embargo, el PBAT no aparece en la interfase de las partículas de TPSc, según se observó por FESEM. La formulación MB-15UT (Figura IV.43-d), muestra que el PBAT (que antes se encontraba solo en fase matriz), se incorpora también a la interfase con las partículas de TPSc, confirmando la hipótesis planteada previamente.

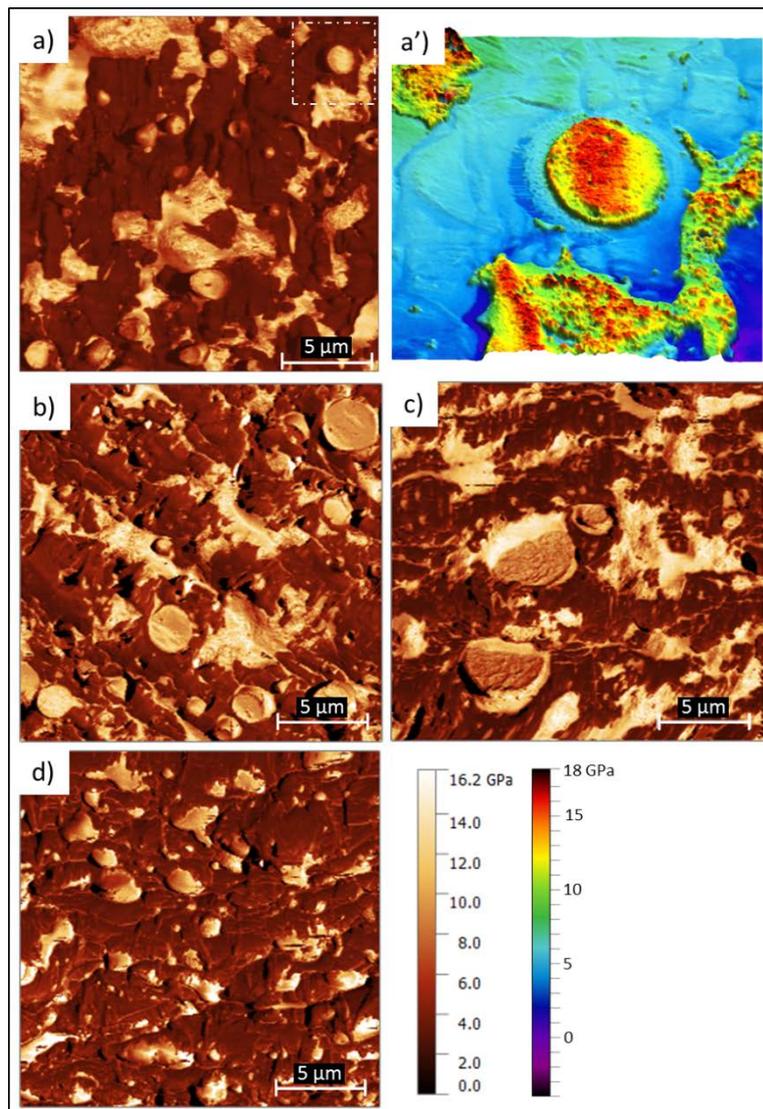


Figura IV.43. Mapas del módulo elástico obtenidos por AFM-QNM de: a), a') Mater-Bi, b) MB-15LF, c) MB-15UT y d) MB-15GR

Finalmente, cuando se utiliza GR como aditivo, en la formulación MB-15GR, los mapas de E revelan y confirman como el PBAT se diluye y desarraiga del TPSa y se traslada a la superficie de las partículas TPSc. Este efecto puede deberse a la mayor licuefacción

conseguida por el efecto fisicoquímico aportado por la GR, que provoca una disminución de la temperatura y la viscosidad, según se comentó anteriormente. Este desplazamiento del PBAT fuera de la fase matriz por efecto del GR explica por qué es la formulación con el mayor alargamiento a la rotura obtenido, bajo ensayos a tensión uniaxial (como se observa en la Figura IV.28 y se discutió en el capítulo IV.5.3), alrededor del 90 % en la formulación MB-15GR, frente a un alargamiento de 20 % para Mater-Bi. Es decir, la fase matriz de 2 GPa se libera de la carga del PBAT de 12-18 GPa que bloqueaba la deformación plástica de la fase matriz. Además, como el PBAT envuelve a las partículas de TPSc se espera un mayor nivel de absorción de energía (como lo observado en pruebas de resistencia al impacto Charpy (reportados en la Tabla IV.15 del capítulo IV.5.3).

V. Conclusions

1. General conclusions

- Gum rosin and derivatives are sustainable additives that can be used in the material industry, they are 100% natural and come from renewable sources.
- The use of gum rosin and derivatives as natural additives are a viable alternative for synthetic and biobased materials.
- Gum rosin and derivatives, when blended with the studied polymeric matrices, polyvinyl chloride (PVC), polylactic acid/poly (butylene adipate co-terephthalate) (PLA/PBAT) and thermoplastic starch (TPS), have improved the processing properties of the materials, modifying their processing window of extrusion and injection temperatures of the blends.
- The use of gum rosin and derivatives confer a versatility of mechanical, thermal, thermomechanical, and biodegradable properties to the formulated materials.

2. Specific conclusions

2.1. Conclusions of the incorporation of a gum rosin derivative as a natural additive to increase viscosity in PVC plastisols

Transparent and homogeneous plastisol were successfully obtained by using a combination of two biobased additives, ELO and TEGR. The viscosity measurements of plastisol formulations before curing reveals that ELO/TEGR blends were miscible with PVC resin using up to 30 phr of TEGR. Complete UV blocking effect was achieved using 20 to 30 phr of TEGR, and at the same time retaining around 50 % of transparency over the visible light spectrum. The colour tests showed good plasticizer absorption, with no apparent degradation caused by curing. Although, ELO increased the onset degradation temperature of PVC resin, it decreased the two maximum degradation temperatures of PVC. Nevertheless, the thermal stability of plastisols increased with increasing amount of TEGR and specially the PVC-ELO30-TEGR20 formulation produced a stabilization effect by a reduction in aromatics formation during PVC degradation. Some changes in the chemical structure were particularly found in the same formulation, confirming the good interaction among the three plastisol components at this proportion. While ELO

increased the flexibility of the materials, TEGR improved the tensile strength and the elastic modulus. Therefore, the proportion of both natural additives can vary depending on the mechanical properties desired. All this in combination to the inherent biobased and biodegradable character of both additives, epoxidized linseed oil and gum rosin derivative, give an important added value to this combination of additives for plastisol design for many industrial applications, such as agricultural mulch films.

2.2. Conclusions of the use of gum rosin as a size control agent of PBAT domain in PLA-based formulations

In the study, a general improvement of properties was obtained by adding rosin gum (GR) to the formulation composed of PLA matrix with 20 % by weight of PBAT (PLA/20PBAT). Both, the toughness (determined by the area under the stress-strain curve) and the impact toughness (determined by the impact resistance tests) were increased. This increase was due to the coalescing effect of the PBAT domains given by the plasticizing effect of the GR. By incorporating GR, a greater ductility was obtained. The flexural modulus was also improved and the Charpy's impact resistance increase up to 80 %, compared to the PLA/20PBAT formulation. In the study of the microstructure, it was verified that the size of the PBAT domains due to the addition of GR, which were between 2-3 μm , was the responsible to reduce the stresses concentration points in the impact strain. Regarding the thermal properties, a significant reduction, up to 8 $^{\circ}\text{C}$ on $T_{m\text{PLA}}$ and up to 5.3 $^{\circ}\text{C}$ on $T_{g\text{PLA}}$ with respect to neat PLA, was obtained in the studied formulations. This reduction helped to improve the processability of PLA. In the study of films, transparent materials, with an OTR reduction of up to 35 % compared to the reference PLA/20PBAT, were obtained. Furthermore, the formulated materials showed an increase in hydrophobicity (going from 67.2 $^{\circ}$ in the neat PLA to 74.5 $^{\circ}$ for the PLA/20PBAT_10GR formulation). This behaviour makes the obtained materials suitable for their use in the packaging industry. Finally, the colour properties of the films were very close to the PLA/PBAT formulation, and therefore, all the obtained films had a good visual appearance. With these results, it was demonstrated that the GR resin can be employed as dispersed phase size control agent to improve the properties and toughness of the PLA/PBAT formulations.

2.3. Conclusions of the effect of extrusion temperature on the microstructure of a thermoplastic starch

The study verified the influence of the extrusion temperature profile on the plasticization process of native starch into thermoplastic starch (TPS) from mixtures containing starch, water, and glycerol. Six different extrusion profiles were studied, and their effect on the properties of the obtained materials was verified. SEM micrographs showed that at temperatures below 100 °C, the materials did not plasticize correctly, since there was no complete disruption of the starch granules. These materials had poor mechanical properties. At the water boiling temperature, although it was found that the material completely plasticized, the obtained TPS exhibited porosity in its structure. This defect was linked to the process of water evaporation in the material, in the right moment to leave the extruder. The porosity due to the evaporation of water directly affects the mechanical properties of the mixture. At temperatures equal to or greater than 110 °C, it was verified that there was a complete plasticization of the starch, with a correct disruption of the starch grain through the extrusion process. Changing from a 110 °C processing temperature profile to 130 °C, the TPS lost Young's modulus and gains elongation at break with respect to the lower temperature profiles, typical behaviour of the material plasticization. However, if the TPS is processed with a profile of 150 °C, the material significantly gained in terms of mechanical properties, the toughness increased by more than 1000 %, the Young's modulus, tensile strength and elongation at break increased by 522 %, 330 % and 140 %, respectively, compared to the 130 °C processing temperature profile. Nevertheless, this material showed changes in its microstructure, observable by SEM, which could indicate the start of a process of degradation and recrystallization of the starch chains due to the processing conditions. This possible degradation of the material was corroborated with the change in its coloration and the increase in the yellowing index to more than 100 % with respect to materials processed at temperatures below 150 °C. The thermal stability, assessed by thermogravimetry, increased for those materials obtained at higher temperature profiles, while DSC and DMTA tests did not show noticeable differences between the studied TPS. Therefore, the efficiency of the plasticizing process could not be determined using these techniques. On the other hand, the materials extruded below 100 °C showed low water absorption and a premature rupture of the structure, due to the lack of plasticization. The TPS processed above 100 °C had a higher absorption of water, demonstrating the structure of the material was plasticized correctly. Finally, it could be concluded that there is a direct relationship between the TPS extrusion temperature profile and the properties of the final material. In the starch plasticization process, although using the 150 °C profile the material could be entering into a thermal degradation phase, this temperature is suitable to obtain TPS with better general properties than those processed at lower temperatures.

2.4. Conclusions of the study of gum rosin derivatives blends to modify the properties of thermoplastic starch

Homogeneous TPS based materials were prepared starting with corn starch and using water and glycerol as plasticizers. The obtained TPS was then blended with pine resin derivatives by melt extrusion and further by injection moulding process. All TPS-resin blend formulations showed higher thermal stability than TPS counterpart, improving the processing window of TPS. FTIR spectra showed that gum rosin and its derivatives established hydrogen bonding interactions with the hydroxyl groups of starch and glycerol in TPS matrix. Those interactions were stronger in the case of blends with higher amounts of carbonyl groups in their chemical structure such as CM, UG and particularly LF. In fact, although all resins produce a stiffening effect, CM, UG and LF generated a significant stiffening effect, shifting the T_g of TPS from 45 °C to higher temperatures than 70 °C. Consequently, in TPS-CM, TPS-UG and TPS-LF the Young's modulus and the hardness also increased following the same tendency of the T_g increment. Therefore, it can be concluded that gum rosin and particularly modified gum rosin derivatives showed good compatibility with the developed TPS from corn starch and allowed to develop homogeneous fully biobased materials, ensuring thermal stability for melt-extrusion and injection moulding processing as well as a significant stiffening effect. Consequently, these biobased materials showed their potential for industrial applications such as disposable cups for hot beverage and/or lids containers for hot food applications.

2.5. Conclusions of the effect of rosin and gum rosin derivatives on the properties of a commercial thermoplastic starch

Mater-Bi-resin based formulations were successfully processed by melt extrusion followed by injection moulding process. Mater-Bi was blended with three pine resin derivatives which act in three different ways. GR exerted a marked plasticizing, solubilizing and compatibilizing effect on the Mater-Bi polymeric matrix. That means, an increase of 365 % in maximum elongation at break, 480 % in toughness and 250 % in the Charpy's impact energy, were obtained in material formulated with 15 wt.% of GR. There was also a significant decrease on the processing temperatures, up to 50 °C lower than the processing temperatures of neat Mater-Bi. On the other hand, chemically modified resins showed different behaviour. LF acted as a compatibilizer between the components of Mater-Bi (PBAT, plasticized starch and PCL), contributing up to 250 % more toughness to the material, 5 % more Young's modulus and 13 % more tensile strength in formulations with 10 wt.% of LF resin, with respect to neat Mater-Bi. Meanwhile, UT acted as a compatibilizer/plasticizer agent, which conferred greater cohesion to the components of the Mater-Bi, improving its processability performance by

decreasing the processing temperature up to 45 °C and increasing the maximum elongation at break by 72 % in formulations with 15 wt.% of UT resin. Additionally, SEM micrographs and the changes in thermal transitions corroborated the plasticizing solubilizing and cohesive behaviour observed in each formulation. By means of the disintegration test under composting conditions, it was determined that Mater-Bi reaches a maximum disintegration of 28 % in 180 days of testing. Pure gum rosin (GR) disintegrated at 95 % in 42 days and completely in 90 days of testing, while the modified gum rosin derivatives took 180 days of testing to disintegrate 80 %, in the case of UT and only 5 %, in the case of LF. For this reason, the GR resin contribute to the disintegration, while the modified gum rosin derivatives slow down the disintegration rate of the Mater-Bi matrix. All these results confirmed that pine resins and their derivatives are a viable alternative as natural additives for Mater-Bi (composed by plasticized starch, aliphatic/aromatic polyesters, and aliphatic polyesters as components). As well, the processability properties conferred by the rosin resins studied here opens the possibility of using these formulations in several industrial applications such as food packaging, agricultural mulch films or greenhouse plastics.

2.6. Conclusions of the microstructural study of gum rosin and gum rosin derivatives blends with a commercial thermoplastic

The results of this study showed that the Mater-Bi NF866 (Mater-Bi) has low miscibility among its main components: the amorphous phase of the thermoplastic starch (TPSa), the polybutylene adipate-co-terephthalate (PBAT) phase and the semi-crystalline phase of the thermoplastic starch (TPSc). The low miscibility was revealed as a lack of cohesion between the phases and a dispersed microstructure. TPSa acts as a binder phase with an elastic module of 2 GPa, while the TPSc and PBAT are dispersed as fillers, with an elastic modulus of 12 GPa and 12 - 18 GPa, respectively. In this way, by increasing the concentration of TPSc and PBAT in the formulation, a material with greater mechanical stiffness will be obtained, as long as a good cohesion with the TPSa matrix phase (which will have the greatest plastic deformability) is ensured. By using 15 wt.% of Lurefor 125 resin (LF), the miscibility between the TPSa matrix phase and TPSc particles was improved. Nevertheless, the PBAT has no contact with TPSc and it is dispersed and immiscible within the TPSa. However, the same amount of Unik Tack P100 resin (UT) as additive favoured the solubility of the PBAT in the TPSa and allowed the PBAT to appear at the interface of the TPSc particles. In this formulation, the best dilution and miscibility of the PBAT was observed among all phases. Finally, adding the gum rosin (GR) to the Mater-Bi, a good solubility of the PBAT between the TPSa and TPSc was also achieved. Nevertheless, the PBAT sharply decreases its concentration within the TPSa, being located mainly on the surface of the TPSc particles. This caused the matrix phase to be released from the stiffer PBAT, covering the TPSc particles that have a

similar stiffness (12 GPa). This relocation of the PBAT of the binder phase, together with the change in physical-chemical properties of the material (phases liquefied at the same processing temperature and adhesive behaviour), justify the elongations at break of the material and its higher toughness.

VI. Referencias

-
- [1] Y. Zhang, C. Rempel, and Q. Liu, "Thermoplastic Starch Processing and Characteristics-A Review," *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 54, no. 10, pp. 1353–1370, 2014.
 - [2] AIMPLAS, "Identificación de plásticos | AIMPLAS · Instituto Tecnológico del Plástico." [Online]. Available: <https://www.aimplas.es/blog/clasificacion-e-identificacion-de-plasticos>. [Accessed: 23-May-2018].
 - [3] R. Geyer, J. R. Jambeck, and K. L. Law, "Production, use, and fate of all plastics ever made," *Sci. Adv.*, vol. 3, no. 7, p. e1700782, Jul. 2017.
 - [4] Plastics Europe Market Research Group (PEMRG), "Plastics-the Facts 2020 An analysis of European plastics production, demand and waste data," 2020.
 - [5] P. Yadav and S. R. Samadder, "A global prospective of income distribution and its effect on life cycle assessment of municipal solid waste management: a review," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 24, no. 10, pp. 9123–9141, 2017.
 - [6] M. A. Kamaruddin, M. M. A. Abdullah, M. H. Zawawi, and M. R. R. A. Zainol, "Potential use of Plastic Waste as Construction Materials: Recent Progress and Future Prospect," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 267, no. 1, p. 012011, Nov. 2017.
 - [7] T. Yamada, M. Asari, T. Miura, T. Niijima, J. Yano, and S. ichi Sakai, "Municipal solid waste composition and food loss reduction in Kyoto City," *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, vol. 19, no. 4, pp. 1351–1360, 2017.
 - [8] V. Sessini, M. P. Arrieta, J. M. Kenny, and L. Peponi, "Processing of edible films based on nanoreinforced gelatinized starch," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 132, pp. 157–168, 2016.
 - [9] V. M. Azevedo *et al.*, "Effect of replacement of corn starch by whey protein isolate in biodegradable film blends obtained by extrusion," *Carbohydr. Polym.*, vol. 157, pp. 971–980, 2017.
 - [10] N. Ramakrishnan, S. Sharma, A. Gupta, and B. Y. Alashwal, "Keratin based bioplastic film from chicken feathers and its characterization," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 111, pp. 352–358, May 2018.
 - [11] D. Peressini, B. Bravin, R. Lapasin, C. Rizzotti, and A. Sensidoni, "Starch-methylcellulose based edible films: Rheological properties of film-forming dispersions," *Journal of Food Engineering*, vol. 59, no. 1. Elsevier, pp. 25–32, 01-Aug-2003.
 - [12] M. Petersson and M. Stading, "Water vapour permeability and mechanical properties of mixed starch-monoglyceride films and effect of film forming conditions," *Food Hydrocoll.*, vol. 19, no. 1, pp. 123–132, Jan. 2005.
 - [13] Y. Zhu, C. Romain, and C. K. Williams, "Sustainable polymers from renewable resources," *Nature*, vol. 540, no. 7633. pp. 354–362, 15-Dec-2016.
 - [14] European Bioplastics, "What are bioplastics? - Material types, terminology, and labels – an introduction," 2016.
 - [15] J. M. Ferri, D. Garcia-Garcia, L. Sánchez-Nacher, O. Fenollar, and R. Balart, "The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly(lactic acid)-thermoplastic starch (PLA-TPS) blends," *Carbohydr. Polym.*, vol. 147, pp. 60–68, Aug. 2016.

- [16] M. Flieger, M. Kantorová, A. Prell, T. Řezanka, and J. Votruba, "Biodegradable Plastics from Renewable Sources," *Rev. Folia Microbiol.*, vol. 48, no. 1, pp. 27–44, 2003.
- [17] European Committee for Standardization EN 16575:2014, "Bio-based products - Vocabulary," *European Committee for Standardization*. European Committee for Standardization, 2014.
- [18] M. P. Arrieta, J. López, E. Rayón, and A. Jiménez, "Disintegrability under composting conditions of plasticized PLA–PHB blends," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 108, pp. 307–318, Oct. 2014.
- [19] G. Kale, R. Auras, and S. P. Singh, "Degradation of Commercial Biodegradable Packages under Real Composting and Ambient Exposure Conditions," *J. Polym. Environ.*, vol. 14, no. 3, pp. 317–334, Nov. 2006.
- [20] AENOR: Norma UNE-EN 13432:2001, "Envases y embalajes. Requisitos de los envases y embalajes valorizables mediante compostaje y biodegradación. Programa de ensayo y criterios de evaluación para la aceptación final del envase o embalaje.," *AENOR*, 2015.
- [21] ASTM Standard D6400 - 12, "Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities," *ASTM Int.*, vol. 1, pp. 1–3, 2012.
- [22] International Standards Organization, "ISO 20200:2015 - Plastics - Determination of the Degree of Disintegration of Plastic Materials Under Simulated Composting Conditions in a Laboratory-Scale Test." 2015.
- [23] M. Sedničková *et al.*, "Changes of physical properties of PLA-based blends during early stage of biodegradation in compost," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 113, pp. 434–442, Jul. 2018.
- [24] R. Cremiato, M. L. Mastellone, C. Tagliaferri, L. Zaccariello, and P. Lettieri, "Environmental impact of municipal solid waste management using Life Cycle Assessment: The effect of anaerobic digestion, materials recovery and secondary fuels production," *Renew. Energy*, vol. 124, pp. 180–188, Aug. 2018.
- [25] H. Ibrahim, S. Mehanny, L. Darwish, and M. Farag, "A Comparative Study on the Mechanical and Biodegradation Characteristics of Starch-Based Composites Reinforced with Different Lignocellulosic Fibers," *J. Polym. Environ.*, vol. 26, no. 6, pp. 2434–2447, Jun. 2018.
- [26] M. Rujnić-Sokele and A. Pilipović, "Challenges and opportunities of biodegradable plastics: A mini review," *Waste Manag. Res.*, vol. 35, no. 2, pp. 132–140, Feb. 2017.
- [27] European Bioplastics, "Bioplastics facts and figures," 2017.
- [28] B. Khan, M. Bilal Khan Niazi, G. Samin, and Z. Jahan, "Thermoplastic Starch: A Possible Biodegradable Food Packaging Material—A Review," *Journal of Food Process Engineering*, vol. 40, no. 3. Wiley/Blackwell (10.1111), p. e12447, Jun-2017.
- [29] A. C. Galvis-Sánchez, M. C. R. Castro, K. Biernacki, M. P. Gonçalves, and H. K. S. Souza, "Natural deep eutectic solvents as green plasticizers for chitosan thermoplastic production with controlled/desired mechanical and barrier properties," *Food Hydrocoll.*, vol. 82, pp. 478–489, Sep. 2018.

- [30] A. Ashok, R. Abhijith, and C. R. Rejeesh, "Material characterization of starch derived bio degradable plastics and its mechanical property estimation," *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 1, pp. 2163–2170, 2018.
- [31] G. Perotto *et al.*, "Bioplastics from vegetable waste: Via an eco-friendly water-based process," *Green Chem.*, vol. 20, no. 4, pp. 894–902, 2018.
- [32] K. Kobayashi, Y. Ura, S. Kimura, and J. Sugiyama, "Outstanding Toughness of Cherry Bark Achieved by Helical Spring Structure of Rigid Cellulose Fiber Combined with Flexible Layers of Lipid Polymers," *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 6, p. 1705315, Feb. 2018.
- [33] N. Mlalila, A. Hilonga, H. Swai, F. Devlieghere, and P. Ragaert, "Antimicrobial packaging based on starch, poly(3-hydroxybutyrate) and poly(lactic-co-glycolide) materials and application challenges," *Trends in Food Science and Technology*, vol. 74, pp. 1–11, Apr-2018.
- [34] G. Keskin, G. Klzll, M. Bechelany, C. Pochat-Bohatier, and M. Öner, "Potential of polyhydroxyalkanoate (PHA) polymers family as substitutes of petroleum based polymers for packaging applications and solutions brought by their composites to form barrier materials," in *Pure and Applied Chemistry*, 2017, vol. 89, no. 12, pp. 1841–1848.
- [35] L. S. Dilkes-Hoffman, S. Pratt, P. A. Lant, I. Levett, and B. Laycock, "Polyhydroxyalkanoate coatings restrict moisture uptake and associated loss of barrier properties of thermoplastic starch films," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 135, no. 25, p. 46379, Jul. 2018.
- [36] E. Bugnicourt, P. Cinelli, A. Lazzeri, and V. Alvarez, "Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging," *Express Polym. Lett.*, vol. 8, no. 11, pp. 791–808, 2014.
- [37] M. P. Arrieta, M. D. Samper, M. Aldas, and J. López, "On the use of PLA-PHB blends for sustainable food packaging applications," *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 9, pp. 1–26, Aug. 2017.
- [38] A. C. Correa, V. B. Carmona, J. A. Simão, L. H. Capparelli Mattoso, and J. M. Marconcini, "Biodegradable blends of urea plasticized thermoplastic starch (UTPS) and poly(ϵ -caprolactone) (PCL): Morphological, rheological, thermal and mechanical properties," *Carbohydr. Polym.*, vol. 167, pp. 177–184, 2017.
- [39] L. Lendvai, A. Apostolov, and J. Karger-Kocsis, "Characterization of layered silicate-reinforced blends of thermoplastic starch (TPS) and poly(butylene adipate-co-terephthalate)," *Carbohydr. Polym.*, vol. 173, pp. 566–572, 2017.
- [40] P. Y. Mikus *et al.*, "Deformation mechanisms of plasticized starch materials," *Carbohydr. Polym.*, vol. 114, pp. 450–457, 2014.
- [41] C. Bastioli, "Properties and applications of Mater-Bi starch-based materials," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 59, no. 1–3, pp. 263–272, Jan. 1998.
- [42] L. Averous, L. Moro, P. Dole, and C. Fringant, "Properties of thermoplastic blends: Starch-polycaprolactone," *Polymer (Guildf)*, vol. 41, no. 11, pp. 4157–4167, 2000.
- [43] R. M. M. Johnson, N. Tucker, and S. Barnes, "Impact performance of Miscanthus/Novamont Mater-Bi® biocomposites," *Polym. Test.*, vol. 22, no. 2, pp. 209–215, 2003.
- [44] C. Bastioli, A. Cerutti, I. Guanella, G. C. Romano, and M. Tosin, "Physical state

- and biodegradation behavior of starch-polycaprolactone systems,” *J. Environ. Polym. Degrad.*, vol. 3, no. 2, pp. 81–95, Apr. 1995.
- [45] European Bioplastics, “Bioplastics market data,” 2020.
- [46] European Bioplastics, “Bioplastics - Facts and Figures,” 2015.
- [47] M. Van den Oever, K. Molenveld, M. van der Zee, and H. Bos, “Bio-based and biodegradable plastics – Facts and Figures – Focus on food packaging in the Netherlands,” 2017.
- [48] M. Jamshidian, E. A. Tehrani, M. Imran, M. Jacquot, and S. Desobry, “Poly-Lactic Acid: Production, applications, nanocomposites, and release studies,” *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 9, no. 5, pp. 552–571, Aug. 2010.
- [49] L. Piergiovanni and S. Limbo, “Plastic packaging materials,” in *Food Packaging Materials*, Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2016, pp. 33–49.
- [50] R. D. Saini, “Biodegradable polymers,” *Int. J. Appl. Chem.*, vol. 13, no. 2, pp. 179–196, 2017.
- [51] C. M. Agrawal and R. B. Ray, “Biodegradable polymeric scaffolds for musculoskeletal tissue engineering,” *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 55, no. 2, pp. 141–50, May 2001.
- [52] NatureWorks, “Food & Beverage Packaging.” [Online]. Available: <https://www.natureworkslc.com/Ingeo-in-Use/Food-and-Beverage-Packaging>. [Accessed: 12-Jun-2018].
- [53] M. Murariu and P. Dubois, “PLA composites: From production to properties,” *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 107, pp. 17–46, Dec. 2016.
- [54] W. S. Chow, E. L. Teoh, and J. Karger-Kocsis, “Flame retarded poly (lactic acid): A review,” *Express Polym. Lett.*, vol. 12, no. 5, pp. 396–417, 2018.
- [55] E. L. Teoh, M. Mariatti, and W. S. Chow, “Thermal and Flame Resistant Properties of Poly (Lactic Acid)/Poly (Methyl Methacrylate) Blends Containing Halogen-free Flame Retardant,” *Procedia Chem.*, vol. 19, pp. 795–802, Jan. 2016.
- [56] M. D. Samper-Madrigal, O. Fenollar, F. Dominici, R. Balart, and J. M. Kenny, “The effect of sepiolite on the compatibilization of polyethylene-thermoplastic starch blends for environmentally friendly films,” *J. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 2, pp. 863–872, 2014.
- [57] E. Wiercigroch *et al.*, “Raman and infrared spectroscopy of carbohydrates: A review,” *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 185. Elsevier, pp. 317–335, 05-Oct-2017.
- [58] R. Sadeghi, Z. Daniella, S. Uzun, and J. Kokini, “Effects of starch composition and type of non-solvent on the formation of starch nanoparticles and improvement of curcumin stability in aqueous media,” *J. Cereal Sci.*, vol. 76, pp. 122–130, Jul. 2017.
- [59] V. Jost, “Packaging related properties of commercially available biopolymers - An overview of the status quo,” *Express Polym. Lett.*, vol. 12, no. 5, pp. 429–435, 2018.
- [60] E. Pérez-Pacheco, J. C. Canto-Pinto, V. M. Moo-Huchin, I. A. Estrada-Mota, R. J. Estrada-León, and L. Chel-Guerrero, “Thermoplastic Starch (TPS)-Cellulosic Fibers Composites: Mechanical Properties and Water Vapor Barrier: A Review,”

- in *Composites from Renewable and Sustainable Materials*, 2016.
- [61] X. Liu, C. Gao, P. Sangwan, L. Yu, and Z. Tong, "Accelerating the degradation of polyolefins through additives and blending," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, no. 18, p. n/a-n/a, Sep. 2014.
- [62] M. R. Malik *et al.*, "Production of high levels of poly-3-hydroxybutyrate in plastids of *Camelina sativa* seeds," *Plant Biotechnol. J.*, vol. 13, no. 5, pp. 675–688, Jun. 2015.
- [63] J. Yu, Y. Si, W. Keung, and W. K. R. Wong, "Kinetics modeling of inhibition and utilization of mixed volatile fatty acids in the formation of polyhydroxyalkanoates by *Ralstonia eutropha*," *Process Biochem.*, vol. 37, no. 7, pp. 731–738, Feb. 2002.
- [64] M. Koller, A. Salerno, M. Dias, A. Reiterer, and G. Brauneegg, "Modern biotechnological polymer synthesis: A review," *Food Technol. Biotechnol.*, vol. 48, no. 3, pp. 255–269, 2010.
- [65] D. Garcia-Garcia, E. Rayon, A. Carbonell-Verdu, J. Lopez-Martinez, and R. Balart, "Improvement of the compatibility between poly(3-hydroxybutyrate) and poly(ϵ -caprolactone) by reactive extrusion with dicumyl peroxide," *Eur. Polym. J.*, vol. 86, pp. 41–57, 2017.
- [66] M. P. Arrieta, J. López, A. Hernández, and E. Rayón, "Ternary PLA-PHB-Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications," *Eur. Polym. J.*, vol. 50, pp. 255–270, Jan. 2014.
- [67] J. Asrar and K. J. Gruys, "Biodegradable polymer (Biopol®)," *Biopolym. Vol. 4*, pp. 53–90, 2002.
- [68] J. González-Ausejo, E. Sanchez-Safont, J. M. Lagaron, R. T. Olsson, J. Gamez-Perez, and L. Cabedo, "Assessing the thermoformability of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/poly(acid lactic) blends compatibilized with diisocyanates," *Polym. Test.*, vol. 62, pp. 235–245, Sep. 2017.
- [69] H. Nainggolan, S. Gea, E. Bilotti, T. Peijs, and S. D. Hutagalung, "Mechanical and thermal properties of bacterial-cellulose-fibre-reinforced Mater-Bi® bionanocomposite," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 1, pp. 325–329, 2013.
- [70] T. Wüstenberg, *Cellulose and cellulose derivatives in the food industry: fundamentals and applications*. 2015.
- [71] V. Singh, S. Joshi, and T. Malviya, "Carboxymethyl cellulose-rosin gum hybrid nanoparticles: An efficient drug carrier," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 112, pp. 390–398, Jun. 2018.
- [72] N. R. Savadekar and S. T. Mhaske, "Synthesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films," *Carbohydr. Polym.*, vol. 89, no. 1, pp. 146–151, Jun. 2012.
- [73] X. Zhang, X. Hao, J. Hao, and Q. Wang, "Thermal and mechanical properties of wood-plastic composites filled with multiwalled carbon nanotubes," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 135, no. 22, p. 46308, Jun. 2018.
- [74] S. Qian, K. Sheng, K. Yu, L. Xu, and C. A. Fontanillo Lopez, "Improved properties of PLA biocomposites toughened with bamboo cellulose nanowhiskers through silane modification," *J. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 15, pp. 10920–10932, Aug. 2018.
- [75] F. Fornes *et al.*, "Mechanical properties of green composites based on

- thermoplastic starch," 2010, pp. 329–332.
- [76] H. Liu, F. Xie, L. Yu, L. Chen, and L. Li, "Thermal processing of starch-based polymers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 12, pp. 1348–1368, 2009.
- [77] L. Avérous, "Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review," *J. Macromol. Sci. - Polym. Rev.*, vol. 44, no. 3, pp. 231–274, 2004.
- [78] H. Schmitt, A. Guidez, K. Prashantha, J. Soulestin, M. F. Lacrampe, and P. Krawczak, "Studies on the effect of storage time and plasticizers on the structural variations in thermoplastic starch," *Carbohydr. Polym.*, vol. 115, pp. 364–372, Jan. 2015.
- [79] R. A. Talja, H. Helén, Y. H. Roos, and K. Jouppila, "Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films," *Carbohydr. Polym.*, vol. 67, no. 3, pp. 288–295, 2007.
- [80] R. Muthuraj, M. Misra, and A. K. Mohanty, "Biodegradable biocomposites from poly(butylene adipate- co -terephthalate) and miscanthus: Preparation, compatibilization, and performance evaluation," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 134, no. 43, p. 45448, 2017.
- [81] A. Cano, A. Jiménez, M. Cháfer, C. González, and A. Chiralt, "Effect of amylose:amylopectin ratio and rice bran addition on starch films properties," *Carbohydr. Polym.*, vol. 111, pp. 543–555, Oct. 2014.
- [82] M. B. K. Niazi and A. A. Broekhuis, "Surface photo-crosslinking of plasticized thermoplastic starch films," *Eur. Polym. J.*, vol. 64, pp. 229–243, Mar. 2015.
- [83] B. G. Laycock and P. J. Halley, "Starch Applications: State of Market and New Trends," in *Starch Polymers: From Genetic Engineering to Green Applications*, Elsevier, 2014, pp. 381–419.
- [84] A. Jiménez, M. J. Fabra, P. Talens, and A. Chiralt, "Edible and Biodegradable Starch Films: A Review," *Food and Bioprocess Technology*, vol. 5, no. 6. pp. 2058–2076, 2012.
- [85] A. C. (Andréa C. Bertolini, *Starches: characterization, properties, and applications*. Taylor & Francis, 2010.
- [86] X. Xu, R. G. F. Visser, and L. M. Trindade, "Starch Modification by Biotechnology: State of Art and Perspectives," in *Starch Polymers: From Genetic Engineering to Green Applications*, Elsevier, 2014, pp. 79–102.
- [87] S. C. Alcázar-Alay and M. A. A. Meireles, "Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources," *Food Sci. Technol.*, vol. 35, no. 2, pp. 215–236, 2015.
- [88] P. Van Hung, T. Maeda, and N. Morita, "Study on physicochemical characteristics of waxy and high-amylose wheat starches in comparison with normal wheat starch," *Starch/Staerke*, vol. 59, no. 3–4, pp. 125–131, Mar. 2007.
- [89] H. Liu, L. Yu, G. Simon, K. Dean, and L. Chen, "Effects of annealing on gelatinization and microstructures of corn starches with different amylose/amylopectin ratios," *Carbohydr. Polym.*, vol. 77, no. 3, pp. 662–669, Jul. 2009.
- [90] C. L. Luchese, P. Benelli, J. C. Spada, and I. C. Tessaro, "Impact of the starch source on the physicochemical properties and biodegradability of different starch-

- based films," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 135, no. 33, p. 46564, Sep. 2018.
- [91] Z. W. Abdullah and Y. Dong, "Recent advances and perspectives on starch nanocomposites for packaging applications," *J. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 22, pp. 15319–15339, 2018.
- [92] C. C. Tadini, "Bio-Based Materials from Traditional and Nonconventional Native and Modified Starches," in *Starch-Based Materials in Food Packaging: Processing, Characterization and Applications*, Academic Press, 2017, pp. 19–36.
- [93] R. Buckow, L. Jankowiak, D. Knorr, and C. Versteeg, "Pressure-temperature phase diagrams of maize starches with different amylose contents," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 57, no. 24, pp. 11510–11516, 2009.
- [94] A. K. Sugih, F. Picchioni, L. P. B. M. Janssen, and H. J. Heeres, "Synthesis of poly-(ϵ)-caprolactone grafted starch co-polymers by ring-opening polymerisation using silylated starch precursors," *Carbohydr. Polym.*, vol. 77, no. 2, pp. 267–275, 2009.
- [95] J. F. Robyt, *Starch: Structure, Properties, Chemistry, and Enzymology*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [96] A. Córdoba, N. Cuéllar, M. González, and J. Medina, "The plasticizing effect of alginate on the thermoplastic starch/glycerin blends," *Carbohydr. Polym.*, vol. 73, no. 3, pp. 409–416, Aug. 2008.
- [97] L. Averous and N. Boquillon, "Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours," *Carbohydr. Polym.*, vol. 56, no. January 2004, pp. 111–122, 2004.
- [98] U. Funke, W. Bergthaller, and M. G. Lindhauer, "Processing and characterization of biodegradable products based on starch," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 59, no. 1–3, pp. 293–296, Jan. 1998.
- [99] J. J. G. van Soest, K. Benes, and D. De Wit, "The Influence of Acid Hydrolysis of Potato Starch on the Stress-Strain Properties of Thermoplastic Starch," *Starch - Stärke*, vol. 47, no. 11, pp. 429–434, Jan. 1995.
- [100] L. Yu and G. Christie, "Microstructure and mechanical properties of oriented thermoplastic starches," *J. Mater. Sci.*, vol. 40, pp. 111–116, 2005.
- [101] T. M. Stein and R. V. Greene, "Amino Acids as Plasticizers for Starch-based Plastics," *Starch - Stärke*, vol. 49, no. 6, pp. 245–249, Jan. 1997.
- [102] X. F. Ma, J. G. Yu, and J. J. Wan, "Urea and ethanolamine as a mixed plasticizer for thermoplastic starch," *Carbohydr. Polym.*, vol. 64, no. 2, pp. 267–273, May 2006.
- [103] L. Shen, J. Haufe, and M. K. Patel, "Product overview and market projection of emerging bio-based plastics," 2009.
- [104] L. Averous, N. Fauconnier, L. Moro, and C. Fringant, "Blends of thermoplastic starch and polyesteramide: processing and properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 76, no. 7, pp. 1117–1128, May 2000.
- [105] Y. Fourati, Q. Tarrés, P. Mutjé, and S. Boufi, "PBAT/thermoplastic starch blends: Effect of compatibilizers on the rheological, mechanical and morphological properties," *Carbohydr. Polym.*, vol. 199, pp. 51–57, Nov. 2018.

- [106] M. A. B. S. Nunes, V. A. D. Marinho, G. A. M. Falcão, E. L. Canedo, M. A. G. Bardi, and L. H. Carvalho, "Rheological, mechanical and morphological properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/thermoplastic starch blends and its biocomposite with babassu mesocarp," *Polym. Test.*, vol. 70, pp. 281–288, Sep. 2018.
- [107] N. Suderman, M. I. N. Isa, and N. M. Sarbon, "The effect of plasticizers on the functional properties of biodegradable gelatin-based film: A review," *Food Biosci.*, vol. 24, no. September 2017, pp. 111–119, 2018.
- [108] Y. Byun, Y. Zhang, and X. Geng, "Plasticization and Polymer Morphology," in *Innovations in Food Packaging: Second Edition*, Academic Press, 2013, pp. 87–108.
- [109] G. Wypych, "Handbook of Plasticizers," *Handbook of Plasticizers*. pp. 431–520, 2012.
- [110] C. S. Tena-Salcido, F. J. Rodríguez-González, M. L. Méndez-Hernández, and J. C. Contreras-Esquivel, "Effect of Morphology on the Biodegradation of Thermoplastic Starch in LDPE/TPS Blends," *Polym. Bull.*, vol. 60, no. 5, pp. 677–688, May 2008.
- [111] M. G. A. Vieira, M. A. Da Silva, L. O. Dos Santos, and M. M. Beppu, "Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review," *Eur. Polym. J.*, vol. 47, no. 3, pp. 254–263, 2011.
- [112] A. Mohammadi Nafchi, L. H. Cheng, and A. A. Karim, "Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films," *Food Hydrocoll.*, vol. 25, no. 1, pp. 56–60, Jan. 2011.
- [113] Z. A. Nur Hanani, J. McNamara, Y. H. Roos, and J. P. Kerry, "Effect of plasticizer content on the functional properties of extruded gelatin-based composite films," *Food Hydrocoll.*, vol. 31, no. 2, pp. 264–269, Jun. 2013.
- [114] M. Huang, J. Yu, and X. Ma, "Ethanolamine as a novel plasticiser for thermoplastic starch," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 90, no. 3, pp. 501–507, Dec. 2005.
- [115] A. Bendaoud and Y. Chalamet, "Effects of relative humidity and ionic liquids on the water content and glass transition of plasticized starch," *Carbohydr. Polym.*, vol. 97, no. 2, pp. 665–675, Sep. 2013.
- [116] X. Tang, S. Alavi, and T. J. Herald, "Effects of plasticizers on the structure and properties of starch-clay nanocomposite films," *Carbohydr. Polym.*, vol. 74, no. 3, pp. 552–558, Nov. 2008.
- [117] S. Tajuddin, F. Xie, T. M. Nicholson, P. Liu, and P. J. Halley, "Rheological properties of thermoplastic starch studied by multipass rheometer," *Carbohydr. Polym.*, vol. 83, no. 2, pp. 914–919, Jan. 2011.
- [118] O. V. López, L. A. Castillo, S. E. Barbosa, M. A. Villar, and M. Alejandra García, "Processing-properties-applications relationship of nanocomposites based on thermoplastic corn starch and talc," *Polym. Compos.*, vol. 39, no. 4, pp. 1331–1338, Apr. 2018.
- [119] M. A. Aguilar-Méndez, E. San Martín-Martínez, S. A. Tomás, A. Cruz-Orea, and M. R. Jaime-Fonseca, "Gelatin-starch films: Physicochemical properties and their application in extending the post-harvest shelf life of avocado (*Persea americana*)," *J. Sci. Food Agric.*, vol. 88, no. 2, pp. 185–193, Jan. 2008.

- [120] S. Mali and M. V. E. Grossmann, "Effects of Yam Starch Films on Storability and Quality of Fresh Strawberries (*Fragaria ananassa*)," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 51, no. 24, pp. 7005–7011, Nov. 2003.
- [121] M. Esmaeili, G. Pircheraghi, and R. Bagheri, "Optimizing the mechanical and physical properties of thermoplastic starch via tuning the molecular microstructure through co-plasticization by sorbitol and glycerol," *Polym. Int.*, vol. 66, no. 6, pp. 809–819, Jun. 2017.
- [122] A. L. Da Róz *et al.*, "Water Susceptibility and Mechanical Properties of Thermoplastic Starch–Pectin Blends Reactively Extruded with Edible Citric Acid," *Mater. Res.*, vol. 19, no. 1, pp. 138–142, Feb. 2016.
- [123] Amcor, "Amcor | Products." [Online]. Available: <https://www.amcor.com/products>. [Accessed: 15-Sep-2018].
- [124] Novamont, "Packaging - Novamont - Applications." [Online]. Available: <https://uk.novamont.com/application.php>. [Accessed: 15-Sep-2018].
- [125] M. Akrami, I. Ghasemi, H. Azizi, M. Karrabi, and M. Seyedabadi, "A new approach in compatibilization of the poly(lactic acid)/thermoplastic starch (PLA/TPS) blends," *Carbohydr. Polym.*, vol. 144, pp. 254–262, 2016.
- [126] F. Priehs, "Paperfoam - made by recycled paper and starch," in *10th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy and Industry*, 1998, pp. 393–394.
- [127] Paperfoam®, "Biobased packaging solutions." [Online]. Available: <https://www.paperfoam.com/>. [Accessed: 11-Jun-2018].
- [128] K. Neelam, S. Vijay, and S. Lalit, "Various Techniques For The Modification of Starch and The Applications of Its Derivatives," *Int. Res. J. Pharm.*, vol. 3, no. 5, pp. 25–31, 2012.
- [129] P. M. Visakh, A. P. Mathew, K. Oksman, and S. Thomas, "Starch-Based Bionanocomposites: Processing and Properties," in *Polysaccharide Building Blocks*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2012, pp. 287–306.
- [130] M. Knitter and M. Dobrzyńska-Mizera, "Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene Modified with Thermoplastic Potato Starch," *Mech. Compos. Mater.*, vol. 51, no. 2, pp. 245–252, May 2015.
- [131] R. Mildenberg, M. Zander, and G. Collin, *Hydrocarbon Resins*. Wiley Online Library, 2007.
- [132] J. Langenheim, "Plant Resins," *Am. Sci.*, vol. 78, no. 1, pp. 16–24, 1990.
- [133] G. R. Mitchell, S. Biscaia, V. S. Mahendra, and A. Mateus, "High Value Materials from the Forests," *Adv. Mater. Phys. Chem.*, no. March, pp. 54–60, 2016.
- [134] International Standards Organization, "ISO 472:2013(en), Plastics — Vocabulary." 2013.
- [135] International Standards Organization, "ISO 4618:2014(en), Paints and varnishes — Terms and definitions." 2014.
- [136] J. S. Mills and R. White, "Natural resins of art and archaeology. Their sources, chemistry, and identification," *Stud. Conserv.*, vol. 22, no. 1, pp. 12–31, 1977.
- [137] A. Termentzi, N. Fokialakis, and A. Leandros Skaltsounis, "Natural Resins and

- Bioactive Natural Products thereof as Potential Antimicrobial Agents,” *Curr. Pharm. Des.*, vol. 17, no. 13, pp. 1267–1290, 2011.
- [138] “File:Résine.jpg - Wikimedia Commons.” [Online]. Available: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Résine.jpg>. [Accessed: 03-May-2021].
- [139] J. Bohlmann and C. I. Keeling, “Terpenoid biomaterials,” *Plant J.*, vol. 54, no. 4, pp. 656–669, 2008.
- [140] S. Prati, G. Sciutto, R. Mazzeo, C. Torri, and D. Fabbri, “Application of ATR-far-infrared spectroscopy to the analysis of natural resins,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 399, no. 9, pp. 3081–3091, 2011.
- [141] K. Yao and C. Tang, “Controlled polymerization of next-generation renewable monomers and beyond,” *Macromolecules*, vol. 46, no. 5, pp. 1689–1712, 2013.
- [142] A.-T. Karlberg, “Chemical Modifications of Colophony,” in *Handbook of Occupational Dermatology*, 2000, pp. 506–516.
- [143] A.-T. T. Karlberg, “Colophony: Rosin in Unmodified and Modified Form,” in *Kanerva’s Occupational Dermatology, Second Edition*, vol. 1, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012, pp. 467–479.
- [144] Á. Picardo Nieto and F. Pinillos Herrero, “La resinación en España y en el mundo en 2013: Situación y perspectivas,” *Libr. Actas del II Simp. Int. Resinas Nat.*, vol. 1, no. 1, pp. 30–53, 2013.
- [145] B. K. Yadav, B. Gidwani, and A. Vyas, “Rosin: Recent advances and potential applications in novel drug delivery system,” *J. Bioact. Compat. Polym.*, vol. 31, no. 2, pp. 111–126, 2016.
- [146] B. Marilyns, “Caractéristiques différentielles de la résine,” *Libr. Actas del II Simp. Int. Resinas Nat.*, vol. 1, no. 1, pp. 182–187, 2013.
- [147] A. M. Casal *et al.*, “Oleoresina de pinos. Una nueva fuente para la obtención de aditivos químicos,” *Ciencia Ergo Sum*, vol. 12–1, no. 1, pp. 64–70, 2005.
- [148] M. del P. Rifé Lamprecht, *Investigación sobre nuevos derivados de la colofonia*. Madrid, España, España, 1949.
- [149] R. . Gallo Corredor, J.A. Sarria Villa, “Obtención de Colofonia y Trementina a Partir de Resina de Pino de la Especie patula y Posterior Evaluación de los Parámetros de Calidad,” *Dep. Química, Fac. Ciencias Nat. Exactas y la Educ. Grup. Investig. en Química Analítica. Univ. del Cauca*, vol. 5, no. 1, pp. 88–91, 2013.
- [150] A. Llevot, E. Grau, S. Carlotti, S. Grelier, and H. Cramail, “Dimerization of abietic acid for the design of renewable polymers by ADMET,” *Eur. Polym. J.*, vol. 67, pp. 409–417, 2015.
- [151] P. A. Wilbon, F. Chu, and C. Tang, “Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, and rosin,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 34, no. 1, pp. 8–37, 2013.
- [152] S. Ortega, María; Garrido, Beatriz; Suarez, María, Camacho, Pedro; Martínez, *Guía básica de trabajos de resinación en pinares*. España, 2013.
- [153] J. López Martínez and M. P. Arrieta, “Viabilidad de la utilización de derivados de la resina de pino como componentes de materiales plásticos,” *Libr. Actas del II Simp. Int. Resinas Nat.*, vol. 1, no. 1, pp. 206–210, 2013.

- [154] Y. Kumooka, "Analysis of rosin and modified rosin esters in adhesives by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry (MALDI-TOF-MS)," *Forensic Sci. Int.*, vol. 176, no. 2–3, pp. 111–120, 2008.
- [155] Eastman, "Rosin Resins," 2018. [Online]. Available: https://www.eastman.com/Markets/Tackifier_Center/Tackifier_Families/Rosin_Resins/Pages/Rosin_Resins.aspx. [Accessed: 10-Sep-2018].
- [156] G. R. Mitchell, V. Mahendra, and D. Sousa, "Biopolymers Based on Rosin," *Curr. Res. Biopolym.*, vol. 2018, no. 01, p. 6, 2018.
- [157] I. Šimkovic, "Unexplored possibilities of all-polysaccharide composites," *Carbohydr. Polym.*, vol. 95, no. 2, pp. 697–715, Jun. 2013.
- [158] M. Aldas, A. Paladines, V. Valle, M. Pazmiño, and F. Quiroz, "Effect of the prodegradant-additive plastics incorporated on the polyethylene recycling," *Int. J. Polym. Sci.*, vol. 2018, pp. 1–10, Jan. 2018.
- [159] F. Quiroz, F. Cadena, L. Sinche, I. Chango, and M. Aldás, "Estudio de la degradación en polímeros oxo-biodegradables," *Rev. Politécnica*, vol. 30, no. 1, pp. 179–191, 2009.
- [160] M. P. Arrieta, M. D. Samper, M. Jiménez-López, M. Aldas, and J. López, "Combined effect of linseed oil and gum rosin as natural additives for PVC," *Ind. Crops Prod.*, vol. 99, pp. 196–204, 2017.
- [161] H. Moustafa, N. El Kissi, A. I. Abou-Kandil, M. S. Abdel-Aziz, and A. Dufresne, "PLA/PBAT bionanocomposites with antimicrobial natural rosin for green packaging," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 23, pp. 20132–20141, 2017.
- [162] M. Narayanan, S. Loganathan, R. B. Valapa, S. Thomas, and T. O. Varghese, "UV protective poly(lactic acid)/rosin films for sustainable packaging," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 99, pp. 37–45, 2017.
- [163] O. Fenollar, D. Garcia-Sanoguera, L. Sanchez-Nacher, J. Lopez, and R. Balart, "Effect of the epoxidized linseed oil concentration as natural plasticizer in vinyl plastisols," in *Journal of Materials Science*, 2010, vol. 45, no. 16, pp. 4406–4413.
- [164] L. W. McKeen, "Introduction to Plastics, Polymers, and Their Properties," in *The Effect of Temperature and other Factors on Plastics and Elastomers*, 2014, pp. 1–45.
- [165] AENOR, "Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 1: Principios generales. Norma UNE-EN ISO 527-1:2012." 2012.
- [166] L. McKeen, "Introduction to the Physical, Mechanical, and Thermal Properties of Plastics and Elastomers," *Eff. Steriliz. Plast. Elastomers*, pp. 57–84, 2012.
- [167] International Standards Organization, "ISO 527-1:2012 - Plastics - Determination of tensile properties - Part 1: General principles." 2012.
- [168] R. L. S. Roberto R. Braga, Isabelle L. Denry, Jack L. Ferracane, Sharukh S. Khajotia, David B. Mahler, Grayson W. Marshall, Sally J. Marshall, John C. Mitchell, Sumita B. Mitra, Kiersten L. Muenchinger, Carmem S. Pfeifer, John M. Powers, "Testing of Dental Materials and Biomechanics," in *Craig's Restorative Dental Materials*, Thirteenth., Elsevier, 2012, pp. 83–107.
- [169] International Standards Organization, "ISO 178:2010 - Plastics - Determination of flexural properties." 2010.

- [170] AENOR, "Plásticos. Determinación de las propiedades de flexión. Norma UNE-EN ISO 178:2011." 2011.
- [171] K. Herrman, *Hardness Testing Principles and Applications*. ASM International, 2011.
- [172] S. B. Ainbinder and M. G. Laka, "Hardness of polymers," *Polym. Mech.*, vol. 2, no. 3, pp. 337–349, 1966.
- [173] International Standards Organization, "ISO 868:2003 - Plastics and ebonite -- Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness)," 2003. .
- [174] A. R. Oganov and A. O. Lyakhov, "Towards the theory of hardness of materials," *J. Superhard Mater.*, vol. 32, no. 3, pp. 143–147, 2010.
- [175] P. T. Curtis, "Durability Testing of Polymer Composites," *Compr. Compos. Mater.*, pp. 163–182, 2004.
- [176] S. Ebnesajjad and P. Khaladkar, "Failure Analysis," in *Fluoropolymers Applications in the Chemical Processing Industries*, 2005, pp. 315–357.
- [177] W. G. Perkins, "Polymer toughness and impact resistance," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 39, no. 12, pp. 2445–2460, 1999.
- [178] T. Vu-Khanh, "Impact fracture characterization of polymer with ductile behavior," *Theor. Appl. Fract. Mech.*, vol. 21, no. 2, pp. 83–90, 1994.
- [179] J. M. Montes, F. G. Cueva, and J. Cintas, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 1st ed. Madrid - Spain, 2014.
- [180] International Standards Organization, "ISO 179-1:2010 - Plastics — Determination of Charpy impact properties/ Part 1: Non-instrumented impact test." 2010.
- [181] K. V. K. Kodre, S. R. S. Attarde, P. P. R. Yendhe, R. Y. R. Patil, and V. V. U. Barge, "Differential scanning calorimetry: a review," *Res. Rev. J. Pharm. Anal.*, vol. 3, no. 3, pp. 11–22, 2014.
- [182] D. Vesely, "Practical techniques for studying blend microstructure," in *Polymer Blends and Alloys*, Dordrecht: Springer Netherlands, 1993, pp. 103–125.
- [183] M. H. Chiu, N. S. Berezowski, and E. J. Prenner, "DSC applications: macromolecules," in *Drug-Biomembrane Interaction Studies*, Elsevier, 2013, pp. 237–263.
- [184] P. Gill, T. T. Moghadam, and B. Ranjbar, "Differential scanning calorimetry techniques: applications in biology and nanoscience," *J. Biomol. Tech.*, vol. 21, no. 4, pp. 167–93, Dec. 2010.
- [185] T. Gabbott, Paul; Mann, "Differential Scanning Calorimetry," in *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry: 2nd Edition*, Cambridge, UK : Royal Society of Chemistry, 2016.
- [186] A. J. Müller and R. M. Michell, "Differential scanning calorimetry of polymers," in *Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing*, Wiley Online Library, 2016, pp. 72–99.
- [187] J. M. Ferri, D. Garcia-garcia, N. Montanes, O. Fenollar, and R. Balart, "The effect of maleinized linseed oil as biobased plasticizer in poly(lactic acid)-based

- formulations," *Polym. Int.*, vol. 66, no. 6, pp. 882–891, Jun. 2017.
- [188] D. M. Price, D. J. Hourston, and F. Dumont, "Thermogravimetry of Polymers," in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, 2000, pp. 8094–8105.
- [189] S. E. V Yazovkin, "Thermogravimetric Analysis," *Charact. Mater.*, pp. 1–12, 2012.
- [190] R. B. Prime, H. E. Bair, S. Vyazovkin, P. K. Gallagher, and A. Riga, "Thermogravimetric Analysis (TGA)," in *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, 2008, pp. 241–317.
- [191] J. P. A. C. Redfern, "Thermogravimetric Analysis," *[Analys]*, vol. 88, 1963.
- [192] J. Duncan and D. Price, "Thermomechanical, Dynamic Mechanical and Dielectric Methods," *Princ. Therm. Anal. Calorim.*, no. February, pp. 164–213, 2016.
- [193] R. Chartoff and A. Sircar, "THERMAL ANALYSIS OF POLYMERS," *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. pp. 1–43, 2005.
- [194] K. P. Menard and N. R. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis in the Analysis of Polymers and Rubbers*, no. 9. 2015.
- [195] Menczel., J. D. Menczel, and R. B. Prime, *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2014.
- [196] J. Foreman, "Dynamic Mechanical Analysis of Polymers," *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, no. January. 2008.
- [197] R. Balart, J. López, D. García, and F. Parres, *Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros*. Universidad Politécnica de Valencia.
- [198] D. Dunson, "Characterization of Polymers using Dynamic Mechanical Analysis (DMA)," *WE KNOW HOW*, 2017. .
- [199] O. Faix, "Fourier Transform Infrared Spectroscopy," in *Methods in Lignin Chemistry*, Berlin, Heidelberg: Springer Series in Wood Science. Springer, 1992, pp. 83-109 |.
- [200] B. Stuart, "Infrared spectroscopy," *Food Eng. Ser.*, pp. 73–101, Sep. 2015.
- [201] J. Koenig, "Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Polymers," *Adv. Polym. Sci.*, vol. 54, pp. 87–152, 1983.
- [202] B. C. Smith, *Fundamentals of fourier transform infrared spectroscopy*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2011.
- [203] Noria Corporation, "Espectrometría infrarroja por Transformadas de Fourier," 2014. .
- [204] M. M. Coleman and P. C. Painter, "Fourier transform infrared spectroscopy: Probing the structure of multicomponent polymer blends," *Appl. Spectrosc. Rev.*, vol. 20, no. 3–4, pp. 255–346, 1984.
- [205] Perkin Elmer, "FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR)," 2005. .
- [206] R. Minnes, M. Nissinmann, Y. Maizels, G. Gerlitz, A. Katzir, and Y. Raichlin, "Using Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infra-Red (ATR-FTIR) spectroscopy to distinguish between melanoma cells with a different metastatic potential OPEN."
- [207] J. Schuttlefield and V. Grassian, "ATR–FTIR Spectroscopy in the Undergraduate

- Chemistry Laboratory.” Iowa, pp. 279–281, 2019.
- [208] K. D. Vernon-Parry, “Microscopy : an introduction,” *III-Vs Rev.*, vol. 13, no. 4, pp. 40–44, 2000.
- [209] M. Carter and J. Shieh, “Microscopy,” in *Guide to Research Techniques in Neuroscience*, 2015, pp. 117–144.
- [210] D. McMullan, “Scanning electron microscopy 1928–1965,” *Scanning*, vol. 17, no. 3, pp. 175–185, 1995.
- [211] M. D. A. Pereira-da-silva and F. A. Ferri, *Scanning Electron Microscopy*. Elsevier Inc., 2017.
- [212] S. Ebnesajjad, “4 Surface and Material Characterization Techniques,” in *Surface Treatment of Materials for Adhesion Bonding*, 2006, pp. 43–75.
- [213] A. Yoshida, Y. Kaburagi, and Y. Hishiyama, *Scanning Electron Microscopy*. Tsinghua University Press Limited, 2016.
- [214] B. J. Inkson, “Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization,” in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Elsevier, 2016, pp. 17–43.
- [215] A. Marmur, “Soft contact: measurement and interpretation of contact angles,” *Soft Matter*, vol. 2, no. 1, pp. 12–17, Dec. 2006.
- [216] Y. Yuan and T. R. Lee, “Contact angle and wetting properties,” *Springer Ser. Surf. Sci.*, vol. 51, no. 1, pp. 3–34, 2013.
- [217] D. Y. Y. Kwok and A. W. W. U. Neumann, *Contact angle measurement and contact angle interpretation*, vol. 81, no. 3. Elsevier, 1999.
- [218] R. J. Good, “Contact angle, wetting and adhesion: a critical review,” *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 12, pp. 1269–1302, 1992.
- [219] L. Simonot, M. Hébert, and D. Dupraz, “Goniocolorimetry: From measurement to representation in the CIELAB color space,” *Color Res. Appl.*, vol. 36, no. 3, pp. 169–178, Jun. 2011.
- [220] I. L. Weatherall and B. D. Coombs, “Skin Color Measurements in Terms of CIELAB Color Space Values,” 1992.
- [221] Pantone, “A Guide to Understanding Color,” 2016.
- [222] S. Pérez-Magariño and M. L. González-San José, “Prediction of red and rosé wine CIELab parameters from simple absorbance measurements,” *J. Sci. Food Agric.*, vol. 82, no. 11, pp. 1319–1324, Sep. 2002.
- [223] B. Hernández, C. Sáenz, C. Alberdi, and J. M. Diñeiro, “CIELAB color coordinates versus relative proportions of myoglobin redox forms in the description of fresh meat appearance,” *J. Food Sci. Technol.*, vol. 53, no. 12, p. 4159, 2016.
- [224] O. Fenollar, D. Garcia-Sanoguera, L. Sánchez-Nácher, J. López, and R. Balart, “Characterization of the curing process of vinyl plastisols with epoxidized linseed oil as a natural-based plasticizer,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 124, no. 3, pp. 2550–2557, 2012.
- [225] M. P. Arrieta, M. D. Samper, J. López, and A. Jiménez, “Combined Effect of Poly(hydroxybutyrate) and Plasticizers on Polylactic acid Properties for Film Intended for Food Packaging,” *J. Polym. Environ.*, vol. 22, no. 4, pp. 460–470,

- Nov. 2014.
- [226] S. Molinaro *et al.*, “Effect of nanoclay-type and PLA optical purity on the characteristics of PLA-based nanocomposite films,” *J. Food Eng.*, vol. 117, no. 1, pp. 113–123, 2013.
- [227] A. Carbonell-Verdu *et al.*, “Manufacturing and compatibilization of PLA/PBAT binary blends by cottonseed oil-based derivatives,” *Express Polym. Lett.*, vol. 12, no. 9, pp. 808–823, 2018.
- [228] International Standards Organization, “ISO 75-1:2013 - Plastics -- Determination of temperature of deflection under load -- Part 1: General test method.” 2013.
- [229] International Standards Organization, “ISO 306:2013 - Plastics - Thermoplastic materials - Determination of Vicat softening temperature (VST).” 2013.
- [230] A. Wojtowicz and L. Janssen, Leon P.B.M. Moscicki, “Blends of Natural and Synthetic Polymer,” in *Thermoplastic Starch*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009.
- [231] W.-C. Liu, P. J. Halley, and R. G. Gilbert, “Mechanism of Degradation of Starch, a Highly Branched Polymer, during Extrusion,” *Macromolecules*, vol. 43, no. 6, pp. 2855–2864, Mar. 2010.
- [232] T. Oniszczyk and L. P. B. M. Janssen, “Influence of Addition of Fiber on the Mechanical Properties of TPS Moldings,” in *Thermoplastic Starch: A Green Material for Various Industries*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010, pp. 197–208.
- [233] M. Aldas, J. M. Ferri, J. Lopez-Martinez, M. D. Samper, and M. P. Arrieta, “Effect of pine resin derivatives on the structural, thermal, and mechanical properties of Mater-Bi type bioplastic,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 137, no. 4, p. 48236, Jul. 2020.
- [234] International Standards Organization, “ISO 62:2008 Plastics - Determination of water absorption.” 2008.
- [235] G.-V. Atodiresei, G. Sandu, E.-A. Tulbure, V. Vasilache, and R. Butnaru, “Chromatic Characterization in Cielab System for Natural Dyed Materials, Prior Activation in Atmospheric Plasma Type DBD,” 2013.
- [236] V. Sessini *et al.*, “Multiresponsive Shape Memory Blends and Nanocomposites Based on Starch,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 30, pp. 19197–19201, Aug. 2016.
- [237] M. D. Samper, D. Bertomeu, M. P. Arrieta, J. M. Ferri, and J. López-Martínez, “Interference of biodegradable plastics in the polypropylene recycling process,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 10, pp. 1–18, Oct. 2018.
- [238] International Standards Organization, “Plastics — Determination of the degree of disintegration of plastic materials under simulated composting conditions in a laboratory-scale test.” 2016.
- [239] J. F. Martucci and R. A. Ruseckaite, “Tensile properties, barrier properties, and biodegradation in soil of compression-Molded gelatin-dialdehyde starch films,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 112, no. 4, pp. 2166–2178, May 2009.
- [240] M. Ramos, E. Fortunati, M. Peltzer, A. Jimenez, J. M. Kenny, and M. C. Garrigós, “Characterization and disintegrability under composting conditions of PLA-based nanocomposite films with thymol and silver nanoparticles,” *Polym. Degrad. Stab.*,

- vol. 132, pp. 2–10, Oct. 2016.
- [241] N. Bitinis *et al.*, “Poly(lactic acid)/natural rubber/cellulose nanocrystal bionanocomposites. Part II: Properties evaluation,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 96, no. 2, pp. 621–627, Jul. 2013.
- [242] E. Fortunati, D. Puglia, C. Santulli, F. Sarasini, and J. M. Kenny, “Biodegradation of Phormium tenax/poly(lactic acid) composites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 125, no. S2, pp. E562–E572, Sep. 2012.
- [243] D. Silvestre, A. J and A. Gandini, “Rosin: major sources, properties and applications,” in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable resources*, 2008, pp. 67–88.
- [244] M. E. Abdel-raouf, B. Chem, M. E. Abdel-raouf, and A. M. Abdul-raheim, “Rosin: Chemistry, Derivatives, and Applications: a review,” *BAOJ Chem. Manar*, vol. 4, no. 1, pp. 1–16, 2018.
- [245] H.-J. Butt, B. Cappella, and M. Kappl, “Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 59, no. 1–6, pp. 1–152, Oct. 2005.
- [246] J. J. Roa, E. Rayon, M. Morales, and M. Segarra, “Contact mechanics at nanometric scale using nanoindentation technique for brittle and ductile materials,” *Recent Pat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 2, pp. 142–52, Jun. 2012.
- [247] J. Hernández-Fernández, E. Rayón, J. López, and M. P. Arrieta, “Enhancing the Thermal Stability of Polypropylene by Blending with Low Amounts of Natural Antioxidants,” *Macromol. Mater. Eng.*, p. 1900379, Aug. 2019.
- [248] Y. F. Niu, Y. Yang, S. Gao, and J. W. Yao, “Mechanical mapping of the interphase in carbon fiber reinforced poly(ether-ether-ketone) composites using peak force atomic force microscopy: Interphase shrinkage under coupled ultraviolet and hydro-thermal exposure,” *Polym. Test.*, vol. 55, pp. 257–260, Oct. 2016.
- [249] U. Riaz, A. Vashist, S. A. Ahmad, S. Ahmad, and S. M. Ashraf, “Compatibility and biodegradability studies of linseed oil epoxy and PVC blends,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 34, no. 3, pp. 396–401, 2010.
- [250] C. Bueno-Ferrer, M. C. Garrigós, and A. Jiménez, “Characterization and thermal stability of poly(vinyl chloride) plasticized with epoxidized soybean oil for food packaging,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 11, pp. 2207–2212, 2010.
- [251] O. Fenollar, D. García, L. Sánchez, J. López, and R. Balart, “Optimization of the curing conditions of PVC plastisols based on the use of an epoxidized fatty acid ester plasticizer,” *Eur. Polym. J.*, vol. 45, no. 9, pp. 2674–2684, 2009.
- [252] O. Fenollar, L. Sanchez-Nacher, D. Garcia-Sanoguera, J. López, and R. Balart, “The effect of the curing time and temperature on final properties of flexible PVC with an epoxidized fatty acid ester as natural-based plasticizer,” *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 14, pp. 3702–3711, 2009.
- [253] J. López, R. Balart, and A. Jiménez, “Influence of crystallinity in the curing mechanism of PVC plastisols,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 91, no. 1, pp. 538–544, Jan. 2004.
- [254] A. Carbonell-Verdu, L. Bernardi, D. Garcia-Garcia, L. Sanchez-Nacher, and R. Balart, “Development of environmentally friendly composite matrices from epoxidized cottonseed oil,” *Eur. Polym. J.*, vol. 63, pp. 1–10, 2015.

- [255] M. Altenhofen da Silva, M. G. Adeodato Vieira, A. C. Gomes Maçumoto, and M. M. Beppu, "Polyvinylchloride (PVC) and natural rubber films plasticized with a natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid," *Polym. Test.*, vol. 30, no. 5, pp. 478–484, 2011.
- [256] N. Burgos and A. Jiménez, "Degradation of poly(vinyl chloride) plasticized with non-phthalate plasticizers under sterilization conditions," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 9, pp. 1473–1478, 2009.
- [257] Y. Zhang, R. J. Heath, and D. J. Hourston, "Morphology, mechanical properties, and thermal stability of polyurethane-epoxide resin interpenetrating polymer network rigid foams," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 75, no. 3, pp. 406–416, 2000.
- [258] G. Lligadas, J. C. Ronda, M. Galià, and V. Cádiz, "Bionanocomposites from Renewable Resources: Epoxidized Linseed Oil–Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes Hybrid Materials," *Biomacromolecules*, vol. 7, no. 12, pp. 3521–3526, 2006.
- [259] G. Wuzella, A. R. Mahendran, U. Müller, A. Kandelbauer, and A. Teischinger, "Photocrosslinking of an Acrylated Epoxidized Linseed Oil: Kinetics and its Application for Optimized Wood Coatings," *J. Polym. Environ.*, vol. 20, no. 4, pp. 1063–1074, 2012.
- [260] A. Jiménez, J. López, J. Vilaplana, and H. J. Dussel, "Thermal degradation of plastisols. Effect of some additives on the evolution of gaseous products," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 40–41, pp. 201–215, 1997.
- [261] P. E. Sánchez-Jiménez, A. Perejón, J. M. Criado, M. J. Diánez, and L. A. Pérez-Maqueda, "Kinetic model for thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride)," *Polymer (Guildf.)*, vol. 51, no. 17, pp. 3998–4007, 2010.
- [262] P. E. Sánchez-Jiménez, L. A. Pérez-Maqueda, A. Perejón, and J. M. Criado, "Constant rate thermal analysis for thermal stability studies of polymers," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 5, pp. 974–981, 2011.
- [263] S. Torres-Giner, N. Montanes, O. Fenollar, D. García-Sanoguera, and R. Balart, "Development and optimization of renewable vinyl plastisol/wood flour composites exposed to ultraviolet radiation," *Mater. Des.*, vol. 108, pp. 648–658, 2016.
- [264] P. Jia, L. Hu, M. Zhang, G. Feng, and Y. Zhou, "Phosphorus containing castor oil based derivatives: Potential non-migratory flame retardant plasticizer," *Eur. Polym. J.*, vol. 87, pp. 209–220, 2017.
- [265] O. Fenollar, D. Garcia-Sanoguera, L. Sanchez-Nacher, T. Boronat, J. López, and R. Balart, "Mechanical and Thermal Properties of Polyvinyl Chloride Plasticized with Natural Fatty Acid Esters," *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 52, no. 8, pp. 761–767, 2013.
- [266] S. Azlin-Hasim, M. C. Cruz-Romero, M. A. Morris, S. C. Padmanabhan, E. Cummins, and J. P. Kerry, "The Potential Application of Antimicrobial Silver Polyvinyl Chloride Nanocomposite Films to Extend the Shelf-Life of Chicken Breast Fillets," *Food Bioprocess Technol.*, vol. 9, no. 10, pp. 1661–1673, 2016.
- [267] A. Jimenez, J. Lopez, A. Iannoni, and J. M. Kenny, "Formulation and mechanical characterization of PVC plastisols based on low-toxicity additives," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 81, no. 8, pp. 1881–1890, 2001.
- [268] C. Pavon, M. Aldas, J. López-Martínez, and S. Ferrándiz, "New materials for 3D-

- printing based on polycaprolactone with gum rosin and beeswax as additives,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 2, p. 334, Feb. 2020.
- [269] X. Wang, S. X. Peng, H. Chen, X. L. Yu, and X. P. Zhao, “Mechanical properties, rheological behaviors, and phase morphologies of high-toughness PLA/PBAT blends by in-situ reactive compatibilization,” *Compos. Part B-Engineering*, vol. 173, 2019.
- [270] M. A. Abdelwahab, S. Taylor, M. Misra, and A. K. Mohanty, “Thermo-mechanical characterization of bioblends from polylactide and poly(butylene adipate-co-terephthalate) and lignin,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 300, no. 3, pp. 299–311, 2015.
- [271] H. De La Rosa-Ramírez, M. Aldas, J. M. Ferri, J. López-Martínez, and M. D. Samper, “Modification of poly (lactic acid) through the incorporation of gum rosin and gum rosin derivative: Mechanical performance and hydrophobicity,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 137, no. 44, pp. 1–15, Nov. 2020.
- [272] A. Ubaldo Alarcón, “Polimerización In situ de Poliestireno de Alto Impacto en presencia de Nanopartículas de Sílice y Micropartículas de Mg(OH)₂ y su Influencia sobre la Cinética de Polimerización, la Morfología de las Fase Elastomérica y la Retardancia a la Flama en los Nan,” Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, 2017.
- [273] M. Aldas, E. Rayón, J. López-Martínez, and M. P. Arrieta, “A Deeper Microscopic Study of the Interaction between Gum Rosin Derivatives and a Mater-Bi Type Bioplastic,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 1, p. 226, Jan. 2020.
- [274] C. Pavon, M. Aldas, H. De La Rosa-Ramírez, J. López-Martínez, and M. P. Arrieta, “Improvement of PBAT Processability and Mechanical Performance by Blending with Pine Resin Derivatives for Injection Moulding Rigid Packaging with Enhanced Hydrophobicity,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 12, p. 2891, Dec. 2020.
- [275] R. Al-Itry, K. Lamnawar, A. Maazouz, N. Billon, and C. Combeaud, “Effect of the simultaneous biaxial stretching on the structural and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends at rubbery state,” *Eur. Polym. J.*, vol. 68, pp. 288–301, 2015.
- [276] M. Rahnama, A. Oromiehie, S. Ahmadi, and I. Ghasemi, “Effect of Different Blend Compositions on Properties of Low-Density Polyethylene/Ethylene Vinyl Alcohol/Clay toward High Oxygen Barrier Nanocomposite Films,” *Polym. Sci. Ser. A*, vol. 59, no. 4, pp. 533–542, 2017.
- [277] M. P. Arrieta, L. Garrido, S. Faba, A. Guarda, M. J. Galotto, and C. López de Dicastillo, “Cucumis metuliferus Fruit Extract Loaded Acetate Cellulose Coatings for Antioxidant Active Packaging,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 6, p. 1248, May 2020.
- [278] M. L. Iglesias-Montes *et al.*, “Migration and Degradation in Composting Environment of Active Polylactic Acid Bilayer Nanocomposites Films: Combined Role of Umbelliferone, Lignin and Cellulose Nanostructures,” *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 2, p. 282, Jan. 2021.
- [279] A. M. Zolali and B. D. Favis, “Partial to complete wetting transitions in immiscible ternary blends with PLA: the influence of interfacial confinement,” *Soft Matter*, vol. 13, no. 15, pp. 2844–2856, 2017.
- [280] M. Mitrus, “TPS and its nature,” in *Thermoplastic Starch: A Green Material for*

- Various Industries*, L. P. B. M. Janssen and L. Moscicki, Eds. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010, pp. 77–104.
- [281] R. F. T. Stepto, “Understanding the Processing of Thermoplastic Starch,” *Macromol. Symp.*, vol. 245–246, no. 1, pp. 571–577, Dec. 2006.
- [282] M. . Paridah, A. Moradbak, A. . Mohamed, F. Abdulwahab taiwo Owolabi, M. Asniza, and S. H. . Abdul Khalid, “Thermoplastic Starch,” in *Thermoplastic Elastomers*, 2016.
- [283] H.-J. Endres, H. Kammerstetter, and M. Hobelsberger, “Plastification Behaviour of Different Native Starches,” *Starch - Stärke*, vol. 46, no. 12, pp. 474–480, Jan. 1994.
- [284] F. Xie *et al.*, “Thermoplastic starch: Current development and future trends,” *J. Renew. Mater.*, vol. 2, no. 2, pp. 95–106, 2014.
- [285] K. Wilpiszewska and T. Sychaj, “Heat plasticization of starch by extrusion in the presence of plasticizers,” *Polimery*, vol. 51, no. 05, pp. 327–332, 2006.
- [286] X. Ma and J. Yu, “Formamide as the plasticizer for thermoplastic starch,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 93, no. 4, pp. 1769–1773, Aug. 2004.
- [287] J. H. Yang, J. G. Yu, and X. F. Ma, “A novel plasticizer for the preparation of thermoplastic starch,” *Chinese Chem. Lett.*, vol. 17, no. 1, pp. 133–136, 2006.
- [288] R. Zullo and S. Iannace, “The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 77, no. 2, pp. 376–383, 2009.
- [289] F. Xie, P. J. Halley, and L. Avérous, “Rheology to understand and optimize processibility, structures and properties of starch polymeric materials,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 4, pp. 595–623, 2012.
- [290] A. M. Nafchi *et al.*, “Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects,” *Starch/Stärke*, vol. 65, no. 1–2. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 61–72, Jan-2013.
- [291] R. Hoover, “Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: A review,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 45, no. 3, pp. 253–267, Jul. 2001.
- [292] P. R. Chang, R. Jian, P. Zheng, J. Yu, and X. Ma, “Preparation and properties of glycerol plasticized-starch (GPS)/cellulose nanoparticle (CN) composites,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 79, no. 2, pp. 301–305, 2010.
- [293] J. J. G. Van Soest, D. De Wit, and J. F. G. Vliegenthart, “Mechanical properties of thermoplastic waxy maize starch,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 61, no. 11, pp. 1927–1937, Sep. 1996.
- [294] M. Aji P. and A. Dufresne, “Plasticized Waxy Maize Starch: Effect of Polyols and Relative Humidity on Material Properties,” 2002.
- [295] D. Paiva, A. M. Pereira, A. L. Pires, J. Martins, L. H. Carvalho, and F. D. Magalhães, “Reinforcement of Thermoplastic Corn Starch with Crosslinked Starch/Chitosan Microparticles,” *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 9, Sep. 2018.
- [296] M. Z. B. Yunos and W. A. W. A. Rahman, “Effect of glycerol on performance rice straw/starch based polymer,” *J. Appl. Sci.*, vol. 11, no. 13, pp. 2456–2459, 2011.

- [297] S. Ismail, N. Mansor, and Z. Man, "A Study on Thermal Behaviour of Thermoplastic Starch Plasticized by [Emim] Ac and by [Emim] Cl," in *Procedia Engineering*, 2017, vol. 184, pp. 567–572.
- [298] R. Shi *et al.*, "Ageing of Soft thermoplastic Starch with High Glycerol Content," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 103, pp. 574–586, 2007.
- [299] M. Aldas, C. Pavon, J. López-Martínez, and M. P. Arrieta, "Pine resin derivatives as sustainable additives to improve the mechanical and thermal properties of injected moulded thermoplastic starch," *Appl. Sci.*, vol. 10, no. 7, p. 2561, Apr. 2020.
- [300] A. Wattanakornsiri, K. Pachana, S. Kaewpirom, M. Traina, and C. Migliaresi, "Preparation and Properties of Green Composites Based on Tapioca Starch and Differently Recycled Paper Cellulose Fibers," *J. Polym. Environ.*, vol. 20, no. 3, pp. 801–809, 2012.
- [301] F. J. Rodriguez-Gonzalez, B. A. Ramsay, and B. D. Favis, "Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content," *Carbohydr. Polym.*, vol. 58, no. 2, pp. 139–147, 2004.
- [302] L. Avérous, C. Fringant, and L. Moro, "Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites," *Polymer (Guildf.)*, vol. 42, no. 15, pp. 6565–6572, Jul. 2001.
- [303] P. M. Forssell, J. M. Mikkilä, G. K. Moates, and R. Parker, "Phase and glass transition behaviour of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch," *Carbohydr. Polym.*, vol. 34, no. 4, pp. 275–282, 1998.
- [304] H.-Y. Wang and M. Huang, "Preparation, characterization and performances of biodegradable thermoplastic starch," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 18, no. April, pp. 910–915, 2007.
- [305] A. L. Da Róz, A. J. F. Carvalho, A. Gandini, and A. A. S. Curvelo, "The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing," *Carbohydr. Polym.*, vol. 63, no. 3, pp. 417–424, Mar. 2006.
- [306] A. Taguet, M. A. Huneault, and B. D. Favis, "Interface/morphology relationships in polymer blends with thermoplastic starch," *Polymer (Guildf.)*, vol. 50, no. 24, pp. 5733–5743, 2009.
- [307] E. de M. Teixeira, A. A. S. Curvelo, A. C. Correa, J. M. Marconcini, G. M. Glenn, and L. H. C. Mattoso, "Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly (lactic acid)," *Ind. Crops Prod.*, vol. 37, no. 1, pp. 61–68, 2012.
- [308] A. S. Hoffman, "Hydrogels for biomedical applications," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 64, pp. 18–23, 2012.
- [309] M. Neus Angles and A. Dufresne, "Plasticized starch/tuniein whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis," *Macromolecules*, vol. 33, no. 22, pp. 8344–8353, Oct. 2000.
- [310] M. Sen, N. Pekel, and O. Gu, "Radiation synthesis and characterization of N-vinyl-2-pyrrolidone / N-allylthiourea hydrogels and their use in the adsorption of invertase," *Die Angew. Makromol. Chemie*, vol. 257, no. 4444, pp. 1–6, 1998.
- [311] I. Katime, "Swelling Properties of New Hydrogels Based on the Dimethyl Amino

- Ethyl Acrylate Methyl Chloride Quaternary Salt with Acrylic Acid and 2-Methylene Butane-1,4-Dioic Acid Monomers in Aqueous Solutions,” *Mater. Sci. Appl.*, vol. 01, no. 03, pp. 162–167, 2010.
- [312] C. Chang, B. Duan, J. Cai, and L. Zhang, “Superabsorbent hydrogels based on cellulose for smart swelling and controllable delivery,” *Eur. Polym. J.*, vol. 46, no. 1, pp. 92–100, 2010.
- [313] J. B. Olivato, M. V. E. Grossmann, A. P. Bilck, and F. Yamashita, “Effect of organic acids as additives on the performance of thermoplastic starch/polyester blown films,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 90, no. 1, pp. 159–164, 2012.
- [314] C. Liu, J. Yu, X. Sun, J. Zhang, and J. He, “Thermal degradation studies of cyclic olefin copolymers,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 81, no. 2, pp. 197–205, 2003.
- [315] E. de M. Teixeira, D. Pasquini, A. A. S. Curvelo, E. Corradini, M. N. Belgacem, and A. Dufresne, “Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 78, no. 3, pp. 422–431, Oct. 2009.
- [316] P. Cerruti *et al.*, “Effect of a natural polyphenolic extract on the properties of a biodegradable starch-based polymer,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 5, pp. 839–846, 2011.
- [317] V. Sessini, M. P. Arrieta, J. M. Raquez, P. Dubois, J. M. Kenny, and L. Peponi, “Thermal and composting degradation of EVA/Thermoplastic starch blends and their nanocomposites,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 159, pp. 184–198, Jan. 2019.
- [318] J. F. Mendes *et al.*, “Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 137, pp. 452–458, Feb. 2016.
- [319] R. Kizil, J. Irudayaraj, and K. Seetharaman, “Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 50, no. 14, pp. 3912–3918, Jul. 2002.
- [320] M. B. Musa *et al.*, “Characterization and Thermomechanical Properties of Thermoplastic Potato Starch,” *J. Eng. Technol.*, vol. 2, no. 4, pp. 9–16, 2013.
- [321] K. M. Dang and R. Yoksan, “Development of thermoplastic starch blown film by incorporating plasticized chitosan,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 115, pp. 575–581, Jan. 2015.
- [322] M. P. Arrieta, M. A. Peltzer, M. D. C. Garrigós, and A. Jiménez, “Structure and mechanical properties of sodium and calcium caseinate edible active films with carvacrol,” *J. Food Eng.*, vol. 114, no. 4, pp. 486–494, Feb. 2013.
- [323] R. A. El-Ghazawy, A. M. El-Saeed, H. I. Al-Shafey, A. R. M. Abdul-Raheim, and M. A. El-Sockary, “Rosin based epoxy coating: Synthesis, identification and characterization,” *Eur. Polym. J.*, vol. 69, pp. 403–415, Jun. 2015.
- [324] A. Campos *et al.*, “Properties of thermoplastic starch and TPS/polycaprolactone blend reinforced with sisal whiskers using extrusion processing,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 53, no. 4, pp. 800–808, Apr. 2013.
- [325] M. P. Arrieta, M. A. Peltzer, J. López, M. D. C. Garrigós, A. J. M. Valente, and A. Jiménez, “Functional properties of sodium and calcium caseinate antimicrobial active films containing carvacrol,” *J. Food Eng.*, vol. 121, no. 1, pp. 94–101, 2014.
- [326] S. L. Mok, C. K. Kwong, and W. S. Lau, “A Hybrid Neural Network and Genetic

- Algorithm Approach to the Determination of Initial Process Parameters for Injection Moulding," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 18, no. 6, pp. 404–409, 2001.
- [327] E. Trovatti, A. J. F. Carvalho, and A. Gandini, "A new approach to blending starch with natural rubber," *Polym. Int.*, vol. 64, no. 5, pp. 605–610, 2015.
- [328] K. Elfehri Borchani, C. Carrot, and M. Jaziri, "Biocomposites of Alfa fibers dispersed in the Mater-Bi® type bioplastic: Morphology, mechanical and thermal properties," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 78, pp. 371–379, 2015.
- [329] R. Al-ityry, K. Lamnawar, and A. Maazouz, "Improvement of thermal stability , rheological and mechanical properties of PLA , PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 10, pp. 1898–1914, 2012.
- [330] J. F. Mano, D. Koniarova, and R. L. Reis, "Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability," *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 14, no. 2, pp. 127–135, 2003.
- [331] G. Khan, S. K. Yadav, R. R. Patel, N. Kumar, M. Bansal, and B. Mishra, "Tinidazole functionalized homogeneous electrospun chitosan/poly (ϵ -caprolactone) hybrid nanofiber membrane: Development, optimization and its clinical implications," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 103, pp. 1311–1326, Oct. 2017.
- [332] M. P. Arrieta and L. Peponi, "Polyurethane based on PLA and PCL incorporated with catechin: Structural, thermal and mechanical characterization," *Eur. Polym. J.*, vol. 89, pp. 174–184, 2017.
- [333] C. Yu, C. Chen, Q. Gong, and F. Zhang, "Preparation of polymer microspheres with a rosin moiety from rosin ester, styrene and divinylbenzene," *Polym. Int.*, vol. 61, no. 11, pp. 1619–1626, 2012.
- [334] J. Gutierrez *et al.*, "Natural gum rosin thin films nanopatterned by poly(styrene)-block-poly(4-vinylpyridine) block copolymer," *Polym. Int.*, vol. 56, no. 60, p. 1392, Jul. 2007.
- [335] R. Jindal *et al.*, "Synthesis and characterization of novel reduced Gum rosin-acrylamide copolymer-based nanogel and their investigation for antibacterial activity," *Polym. Bull.*, vol. 74, no. 8, pp. 2995–3014, Aug. 2017.
- [336] V. Sessini *et al.*, "Humidity-Activated Shape Memory Effects on Thermoplastic Starch/EVA Blends and Their Compatibilized Nanocomposites," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 218, no. 24, 2017.
- [337] V. Sessini *et al.*, "Effect of the addition of polyester-grafted-cellulose nanocrystals on the shape memory properties of biodegradable PLA/PCL nanocomposites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 152, pp. 126–138, Jun. 2018.
- [338] R. Muthuraj, M. Misra, and A. K. Mohanty, "Hydrolytic degradation of biodegradable polyesters under simulated environmental conditions," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 27, pp. 1–13, 2015.
- [339] F. Signori, M. B. Coltelli, and S. Bronco, "Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 1, pp. 74–82, Jan. 2009.
- [340] I. Navarro-Baena *et al.*, "Biodegradable nanocomposites based on poly(ester-urethane) and nanosized hydroxyapatite: Plastificant and reinforcement effects," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 121, pp. 171–179, 2015.

- [341] C. Salgado, M. P. Arrieta, L. Peponi, M. Fernández-García, and D. López, "Influence of Poly(ϵ -caprolactone) Molecular Weight and Coumarin Amount on Photo-Responsive Polyurethane Properties," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 302, no. 4, 2017.
- [342] P. Zhao, W. Liu, Q. Wu, and J. Ren, "Preparation, Mechanical, and Thermal Properties of Biodegradable Polyesters/Poly(Lactic Acid) Blends," *J. Nanomater.*, vol. 2010, Mar. 2010.
- [343] J. M. Ferri, O. Fenollar, A. Jorda-Vilaplana, D. García-Sanoguera, and R. Balart, "Effect of miscibility on mechanical and thermal properties of poly (lactic acid)/polycaprolactone blends," *Polym. Int.*, vol. 65, no. 4, pp. 453–463, 2016.
- [344] G. Cavallaro, G. Lazzara, S. Milioto, F. Parisi, and F. Ruisi, "Nanocomposites based on esterified colophony and halloysite clay nanotubes as consolidants for waterlogged archaeological woods," *Cellulose*, vol. 24, no. 8, pp. 3367–3376, 2017.
- [345] P. Sangwan, E. Petinakis, and K. Dean, "Effects of Formulation, Structure, and Processing on Biodegradation of Starches," in *Starch Polymers: From Genetic Engineering to Green Applications*, Elsevier B.V., 2014, pp. 357–378.
- [346] R. Mohee, G. D. Unmar, A. Mudhoo, and P. Khadoo, "Biodegradability of biodegradable/degradable plastic materials under aerobic and anaerobic conditions," *Waste Manag.*, vol. 28, no. 9, pp. 1624–1629, Jan. 2008.
- [347] Y. L. Du *et al.*, "Biodegradation behaviors of thermoplastic starch (TPS) and thermoplastic dialdehyde starch (TPDAS) under controlled composting conditions," *Polym. Test.*, vol. 27, no. 8, pp. 924–930, Dec. 2008.
- [348] R. Iovino, R. Zullo, M. A. Rao, L. Cassar, and L. Gianfreda, "Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, no. 1, pp. 147–157, Jan. 2008.
- [349] B. G. Hermann, L. Debeer, B. De Wilde, K. Blok, and M. K. Patel, "To compost or not to compost: Carbon and energy footprints of biodegradable materials' waste treatment," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 6, pp. 1159–1171, Jun. 2011.
- [350] M. Rutkowska, K. Krasowska, A. Heimowska, M. Smiechowska, and H. Janik, "The Influence of Different Processing Additives on Biodegradation of Poly (ϵ -caprolactone)," *Iran. Polym. J.*, vol. 9, no. 4, 2000.
- [351] E. J. Choi and J. K. Park, "Study on biodegradability of PCL/SAN blend using composting method," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 52, no. 3, pp. 321–326, Jun. 1996.
- [352] S. . Nayak, "Biodegradable PBAT/Starch Nanocomposites," *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 49, pp. 1406–1418, 2010.
- [353] Z. Saadi, G. Cesar, H. Bewa, and L. Benguigui, "Fungal Degradation of Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) in Soil and in Compost," *J. Polym. Environ.*, vol. 21, no. 4, pp. 893–901, Dec. 2013.
- [354] P. González Seligra, L. Eloy Moura, L. Famá, J. I. Druzian, and S. Goyanes, "Influence of incorporation of starch nanoparticles in PBAT/TPS composite films," *Polym. Int.*, vol. 65, no. 8, pp. 938–945, 2016.
- [355] J. Yu, J. Gao, and T. Lin, "Biodegradable thermoplastic starch," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 62, no. 9, pp. 1491–1494, Nov. 1996.

- [356] S. Zhang, Y. He, Z. Lin, J. Li, and G. Jiang, "Effects of tartaric acid contents on phase homogeneity, morphology and properties of poly (butyleneadipate-co-terephthalate)/thermoplastic starch bio-composities," *Polym. Test.*, vol. 76, pp. 385–395, Jul. 2019.
- [357] F. M. Sousa *et al.*, "Rheological and thermal characterization of PCL/PBAT blends," *Polymer Bulletin*, vol. 76, no. 3. Springer Berlin Heidelberg, pp. 1573–1593, 10-Mar-2019.
- [358] V. Mittal, T. Akhtar, G. Luckachan, and N. Matsko, "PLA, TPS and PCL binary and ternary blends: structural characterization and time-dependent morphological changes," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 293, no. 2, pp. 573–585, Feb. 2015.

VII. Apéndice

1. Listado de Tablas

Tabla I.1. Plásticos de uso común (“commodities”)	4
Tabla I.2. Propiedades del almidón en función de la fuente de proveniencia	30
Tabla I.3. Países productores de resina y porcentaje de producción según la especie de pino estimados para el periodo 2006-2007.....	58
Tabla I.4. Propiedades de la trementina y colofonia	60
Tabla I.5. Propiedades y clasificación de las resinas en función de su grado.....	63
Tabla I.6. Modificaciones químicas de la resina de colofonia y sus respectivas aplicaciones ...	67
Tabla I.7. Número de documentos encontrados con las principales palabras clave para la búsqueda bibliográfica	77
Tabla I.8. Número de documentos encontrados en la búsqueda bibliográfica con las palabras clave específicas	80
Tabla I.9. Número de documentos encontrados en la búsqueda bibliográfica en la tercera fase de búsqueda.....	82
Tabla III.1. Resinas de pino utilizadas para estudios preliminares en la presente tesis doctoral y sus especificaciones	99
Tabla III.2. Resinas de pino utilizadas para su estudio en mezclas con almidón termoplástico, en la presente tesis doctoral y sus especificaciones	101
Tabla III.3. Especificaciones del DSC Mettler Toledo-821	118
Tabla III.4. Especificaciones del equipo de Linseis TGA PT1000	122
Tabla III.5. Especificaciones del reómetro oscilatorio AR G2 de TA Instruments en modo DMA	126
Tabla III.6. Especificaciones del microscopio electrónico de barrido.....	133
Tabla III.7. Plásticos formulados basados en PVC plastificado con ELO y TEGR como aditivos	138
Tabla III.8. Codificación y composición de las mezclas PLA/PBAT_GR	141
Tabla III.9. Codificación de los materiales estudiados según el perfil de temperaturas de extrusión	146
Tabla III.10. Descripción y codificación de las formulaciones de almidón termoplástico y resinas de colofonia estudias.....	150
Tabla III.11 Formulaciones preparadas para el estudio, contenido y tipo de resina en cada una y sus temperaturas de inyección.....	154
Tabla IV.1. Resultados TGA y DTG de formulaciones de PVC, ELO, TEGR y plastisol.....	171
Tabla IV.2. Resultados de los ensayos de humectabilidad y cambio de color de las formulaciones estudiadas	178

Tabla IV.3. Propiedades mecánicas a tracción y dureza de las formulaciones de PLA/20PBAT con diferentes phr de resina GR y los polímeros de referencia.....	179
Tabla IV.4. Propiedades de flexión, impacto Charpy y HDT de las formulaciones de PLA/20PBAT con diferentes phr de resina GR y los polímeros de referencia.....	180
Tabla IV.5. Propiedades térmicas de las matrices de PLA y PBAT y las formulaciones de PLA/PBAT estudiadas.....	186
Tabla IV.6 Datos térmicos del ensayo de TGA: temperatura de inicio de degradación ($T_{5\%}$) y temperatura de máxima degradación (T_{max}) de las formulaciones estudiadas.....	190
Tabla IV.7. Resultados del ensayo de permeabilidad de las distintas formulaciones de PLA/PBAT estudiadas y sus respectivas matrices de PLA y PBAT.....	191
Tabla IV.8. Resultados de la caracterización visual de los filamentos obtenidos.....	194
Tabla IV.9. Propiedades mecánicas a tracción de los TPS obtenidos a diferentes perfiles de temperaturas de extrusión.....	198
Tabla IV.10. Temperatura de inicio de degradación ($T_{5\%}$), temperatura de máxima velocidad de degradación (T_{max}) y temperatura final de degradación ($T_{90\%}$) para el almidón puro y los TPS obtenidos a diferentes perfiles de temperaturas de extrusión	203
Table IV.11 Tensile and hardness properties of TPS and TPS-resin formulations	209
Table IV.12. TGA thermal parameters Onset degradation temperature ($T_{5\%}$), temperature of maximum degradation rate (T_{max}) and endset degradation temperature ($T_{95\%}$) for TPS and the TPS-resin blend formulations	213
Table IV.13. Colour parameters for the CIEL*a*b* space of neat TPS and the formulations with 10 wt. % GR, CM, LF, RD and UG.....	219
Tabla IV.14. Tenacidad de los materiales de estudio calculada con el área bajo la curva tensión-deformación y su incremento respecto a la tenacidad de la matriz de Mater-Bi	229
Tabla IV.15. Valores determinados para las propiedades de impacto y de dureza de las formulaciones estudiadas basadas en mezclas de Mater-Bi y resinas de colofonia.....	230
Tabla IV.16. Valores determinados del ensayo de DSC para las formulaciones de Mater-Bi con resina de pino y sus derivados.....	236
Tabla IV.17. Temperaturas de degradación y descomposición térmica determinadas del ensayo de TGA para las formulaciones de Mater-Bi con resina de pino y sus derivados	238
Tabla IV.18. Valores de temperatura de deflexión térmica (HDT) para las formulaciones estudias	241

2. Listado de Figuras

Figura I.1. Clasificación general de los materiales plásticos	8
Figura I.2. Clasificación de los materiales biodegradables según su origen	10
Figura I.3. Producción mundial de bioplásticos para el 2020	13
Figura I.4. Proyección mundial de la capacidad de producción de bioplásticos.....	14
Figura I.5. Producción mundial de bioplásticos según el sector de aplicación.....	14
Figura I.6. Estructura molecular de: a) estereoisómeros del ácido láctico, b) dímero cíclico del ácido láctico y c) PLA.....	16
Figura I.7. Estructura molecular de: a) amilosa y b) amilopectina.....	19
Figura I.8. Estructura molecular de: a) PHAs, b) PHB y c) PHBV	22
Figura I.9. Estructuras moleculares de: a) β -D-glucosa y b) celulosa	23
Figura I.10. Representación esquemática de la amilosa, la amilopectina y el almidón nativo...	29
Figura I.11. Micrografías MEB de almidón nativo: a) patata, b) arroz, c) trigo, d) frijol mungo, e) maíz, f) maíz ceroso, g) tapioca, h) shoti, i) almidón en hoja	31
Figura I.12. Productos del almidón en función del contenido de agua y su nivel de desestructuración	33
Figura I.13. Esquema de las transiciones de fase del almidón durante la gelatinización y la retrogradación	34
Figura I.14. Estructuras moleculares de diferentes plastificantes usados para el TPS.....	40
Figura I.15. Representación esquemática del almidón termoplástico con diferentes plastificantes (agua y glicerol).....	42
Figura I.16. Resina cruda o miera, exudada del árbol de pino	51
Figura I.17. Vía de formación de los terpenoides como constituyentes de las resinas	53
Figura I.18. Estructura molecular de los principales compuestos de abietadieno.....	54
Figura I.19 Estructuras moleculares de compuesto que provienen de los ácidos de abietadieno	55
Figura I.20 Estructuras moleculares de los compuestos de pimaradieno	56
Figura I.21 Estructuras moleculares de algunos compuestos de labdano	57
Figura I.22 Especies del género Pinus	59
Figura I.23. Composición de la resina de pino.....	61
Figura I.24. Porcentaje de ácidos resínicos en colofonias provenientes de diferentes países ..	63
Figura I.25. Ejemplo de esterificación de la colofonia con glicerol	68
Figura I.26. Modificación de la colofonia por el proceso Adición de Diels-Alder mediante anhídrido maléico y ácido fumárico.....	69

Figura I.27. Ejemplos de modificación de la colofonia por hidrogenación, deshidrogenación y desproporción.....	71
Figura I.28. Ejemplos del proceso de dimerización de los ácidos resínicos.....	72
Figura I.29. Relación entre el número de citas y el número de publicaciones basados en las palabras clave seleccionadas	78
Figura I.30. Relación entre el número de citas y el número de publicaciones basados en las palabras clave específicas	81
Figura I.31. Relación entre el número de citas y el número de publicaciones basados en las combinaciones de palabra usando el nexo lógico “AND”	83
Figura II.1. Esquema de la planificación de la investigación	95
Figura III.1. Apariencia de los materiales utilizados: a) almidón nativo, b) TPS sin procesar, c) TPS procesado, d) TEGR, e) GR, f) CM, g) RD, h) UT, i) UG, j) LF.....	102
Figura III.2. Estructura molecular de las resinas utilizadas en el estudio: a) resina de colofonia o gum rosin (GR), b) colofonia modificada con anhídrido maléico (CM), c) resina dismutada de colofonia (ácido dehidroabiético) (RD), d) éster de pentaeritritol de colofonia (LF y UT), y e) éster de glicerol de colofonia (UG).....	103
Figura III.3. Curvas tensión vs. deformación de cuatro comportamientos distintos de materiales poliméricos sometidos a tracción	106
Figura III.4. Curva tensión - deformación típica	106
Figura III.5. Esquema del ensayo de flexión a tres puntos	108
Figura III.6. Curvas típicas obtenidas del ensayo de flexión a tres puntos.....	108
Figura III.7. Tipos de fractura en un ensayo de impacto Charpy en materiales poliméricos a) rotula dúctil de un PE reciclado y b) rotura frágil del PLA.....	112
Figura III.8. Analizador de impacto tipo péndulo.....	113
Figura III.9. Configuración de los ensayos Charpy e Izod con probetas sin entalla y con entalla	113
Figura III.10 Esquemas de los tipos de calorímetros: (a) DSC de compensación de potencia, (b) DSC de flujo de calor	115
Figura III.11. Ejemplo de una curva típica de DSC del poliláctico (PLA), donde se indican las transiciones térmicas de T_g , T_m , T_{cc}	117
Figura III.12. Esquema de la configuración de carga de una termobalanza a) carga superior, b) carga horizontal y c) carga inferior	120
Figura III.13. Curvas típicas de un ensayo de TGA que muestra la degradación de un polímero amorfo lineal. En la DTG se observan tres etapas de pérdida de masa	121
Figura III.14. Curva DMA típica de un polímero termoplástico, se presenta como ejemplo el DMA de PLA con MLO	126
Figura III.15. Representación esquemática de los componentes de una columna óptica del microscopio electrónico de barrido.....	132

Figura III.16. Diferentes ángulos de contacto formados entre gotas de agua y una superficie polimérica	134
Figura III.17. Espacio de color CIEL*a*b*	136
Figura IV.1. a) Viscosidad dinámica de las formulaciones de plastisol, b) Efecto de la variación de la composición de la mezcla ELO/TEGR sobre la viscosidad determinada a 500 s ⁻¹ de velocidad de corte	164
Figura IV.2. Aspecto visual de las formulaciones obtenidas.....	165
Figura IV.3. Espectros UV-VIS de las formulaciones obtenidas.....	166
Figura IV.4. Parámetros colorimétricos del espacio CIEL*a*b* de formulaciones de PVC: a) Valores de luminosidad (L*), b) coordenadas a* y b* d) y diferencias totales de color (ΔE) y cambios en el índice de amarillamiento (ΔYI).....	168
Figura IV.5. Espectros FTIR de formulaciones de plastisol estudiadas.....	170
Figura IV.6. a) Dureza Shore D, b) módulo elástico (E), c) resistencia a la tracción y d) alargamiento en la rotura	173
Figura IV.7. Superficies de micrografías MEB fracturadas después de pruebas de tensión de: a) PVC-ELO50, b) PVC-ELO40-TEGR10, c) PVC-ELO30-TEGR20, d) PVC-ELO20-TEGR30, e) PVC-ELO10-TEGR40 y f) PVC -TEGR50.....	175
Figura IV.8. Aspecto visual de los films de PLA, PBAT, PBAT_10GR, PLA/20PBAT y PLA/20PBAT con contenidos de 5, 10, 15 y 20 phr de resina GR	178
Figura IV.9. Tenacidad de PLA, PBAT, PBAT_10GR, PLA/20PBAT y PLA/20PBAT con 5, 10, 15 y 20 phr de gum rosin.....	180
Figura IV.10. imágenes FESEM a 5000 X de aumento de los materiales estudiados: a) PLA, b) PLA/PBAT, c) PLA/PBAT_5GR, d) PLA/PBAT_10GR, e) PLA/PBAT_15GR, f) PLA/PBAT_20GR, g) PBAT, h) PBAT_10GR.....	184
Figura IV.11. Curvas calorimétricas de PLA, PBAT, PBAT_10GR y de las formulaciones estudiadas de PLA/PBAT con diferentes contenidos de GR	185
Figura IV.12. Módulo de almacenamiento G' de las formulaciones de PLA/20PBAT con un 5 y 10 phr de GR, PLA y PLA/20PBAT	187
Figura IV.13. Ángulo de desfase (δ) de las formulaciones de PLA/20PBAT con un 5 y 10 phr de GR, PLA y PLA/20PBAT	188
Figura IV.14. Curvas del ensayo de TGA: a) Pérdida de peso y b) DTG en función de la temperatura de la matriz de PLA y PBAT y las mezclas representativas: PLA/PBAT, PLA/PBAT_20GR y PBAT_10GR	189
Figura IV.15. Filamentos de TPS obtenidos a diferentes perfiles de temperaturas y su apariencia vista en un microscopio óptico a 2X aumentos.....	193
Figura IV.16. Imágenes MEB de a) gránulos de almidón de maíz, y TPS obtenidos a diferentes perfiles de temperaturas de procesamiento: b) T70 °C, b) T90 °C, d) T100 °C, e) T110 °C, f) T130 °C y g) T150 °C	196

Figura IV.17. Curva esfuerzo-deformación típica obtenida del ensayo de Resistencia a tracción de los filamentos de TPS procesados a diferentes perfiles de temperatura	200
Figura IV.18. Curvas del ensayo de termogravimetría: a) TGA y b) DTG, para almidón puro y los TPS procesados a diferentes perfiles de temperaturas	202
Figura IV.19. Curvas del segundo calentamiento del ensayo de DSC para los TPS obtenidos a diferentes perfiles de temperatura.....	204
Figura IV.20. a) factor de pérdida y b) módulo de almacenamiento, obtenidos mediante el ensayo de DMTA para diversos TPS con 25 % de glicerol y 10 % de agua, procesados a diversos perfiles de temperatura de extrusión	205
Figura IV.21. Resultados del ensayo de absorción de agua de los TPS obtenidos a diferentes perfiles de temperatura	207
Figure IV.22. Stress-strain curves of TPS and TPS-resin blend formulations with the toughness values	211
Figure IV.23. DSC second heating scan curves of neat TPS and TPS-resins blend formulations	212
Figure IV.24 a) TGA and b) DTG curves of neat TPS and TPS-resin blend formulations.....	214
Figure IV.25. FTIR spectra with representative peaks of neat TPS and its comparison with TPS-resin blend formulations. A zoom in the range between 2000 cm^{-1} and 1500 cm^{-1} is also shown.	216
Figure IV.26. SEM images of the cryofracture surface of a) TPS, b) TPS-GR, c) TPS-CM, d) TPS-LF, e) TPS-RD and f) TPS-UG.....	217
Figura IV.27. Espectro FTIR de la colofonia o gum rosin (GR), sus derivados (UT, LF), la matriz Mater-Bi y las formulaciones estudiadas	222
Figura IV.28. Propiedades medidas en el ensayo de resistencia a tracción de las formulaciones estudiadas: a) módulo de Young, b) resistencia a tracción y c) elongación a rotura, en función del tipo y contenido de resina	225
Figura IV.29. Propiedades de flexión determinadas en las formulaciones estudiadas: a) módulo de flexión y b) resistencia a flexión, en función del tipo y contenido de resina	228
Figura IV.30. Curva típica tensión-deformación, obtenida para los materiales con un 10 % en peso de resina GR, UT y LF.....	230
Figura IV.31. Imágenes MEB tomadas de la superficie fracturada por impacto a 1000x aumentos: a) Mater-Bi puro, b) MaterBi-5LF, c) MaterBi-15LF, d) MaterBi-5UT, e) MaterBi-15UT, f) MaterBi-5GR, y g) MaterBi-15GR	232
Figura IV.32. Imágenes MEB tomadas de la superficie fracturada por impacto a 5000x aumentos: a) Mater-Bi puro, b) MaterBi-5LF, c) MaterBi-15LF, d) MaterBi-5UT, e) MaterBi-15UT, f) MaterBi-5GR, y g) MaterBi-15GR	233
Figura IV.33. a) curva DSC del Segundo calentamiento y b) curva de enfriamiento del DSC para el Mater-Bi y las formulaciones con 15 % en peso de resina de pino y sus derivados	235
Figura IV.34. a) curvas de TGA y b) curvas de la DTG de las resinas estudiadas, la matriz Mater-Bi pura y las formulaciones con 15 % de resina.....	239

- Figura IV.35. Resultados del análisis de DMA: a) módulo de almacenamiento G' y b) curvas del factor de amortiguación mecánica para el Mater-Bi puro y las formulaciones con derivados de resina de pino al 15 % en peso 242
- Figura IV.36. Aspecto visual de las muestras de los derivados de colofonia recuperados a diferentes días de incubación bajo condiciones de compostaje 244
- Figura IV.37. Grado de desintegración de las muestras de los derivados de colofonia a diferentes días de incubación bajo condiciones de compostaje 245
- Figura IV.38. Aspecto visual de las muestras de Mater-Bi y Mater-Bi-derivados de colofonia recuperados a diferentes días de incubación bajo condiciones de compostaje 246
- Figura IV.39. Grado de desintegración de las muestras de Mater-Bi y Mater-Bi-derivados de colofonia a diferentes días de incubación bajo condiciones de compostaje 247
- Figura IV.40. Imágenes FESEM de los materiales de estudio: a), a') Mater-Bi, b), b') MB-15LF, c), c') MB-15UT y d), d') MB15-GR 250
- Figura IV.41. Canal error obtenido por AFM de las muestras estudiadas: a), a') Mater-Bi, b) MB-15LF, con (I) PBAT libre de PCL y (II) partículas de PCL, c) MB-15UT y d) MB-15GR 253
- Figura IV.42. Mapa de fuerza de adhesión adquirido por la técnica de AFM-QNM en el Mater-Bi puro 254
- Figura IV.43. Mapas del módulo elástico obtenidos por AFM-QNM de: a), a') Mater-Bi, b) MB-15LF, c) MB-15UT y d) MB-15GR 255