



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Politécnica Superior de Alcoy

Uso de resina natural del género Prunus persica como Aditivo Sostenible para el desarrollo de películas biodegradables de almidón termoplástico

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería, Procesado y Caracterización de Materiales

AUTOR/A: Juan Polo, Andrea

Tutor/a: Samper Madrigal, María Dolores

Cotutor/a: Pavón Vargas, Cristina Paola

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024

RESUMEN

“Uso de resina natural del género *Prunus persica* como Aditivo Sostenible para el desarrollo de películas biodegradables de almidón termoplástico”

En esta tesina de fin de máster se estudió el uso de una resina natural como aditivo sostenible en una matriz de almidón termoplástico. Con este fin se prepararon formulaciones de almidón termoplástico (TPS) con 5, 10 y 15 partes por cien de resinas (phr) de goma de melocotón cruda, en inglés peach gum (PG) y se procesaron por extrusión de masa fundida seguida de moldeo por inyección para obtener especímenes estándar para su caracterización. Adicionalmente, se desarrollaron films biodegradables mediante moldeo por compresión. Se determinó que el TPS con 5 phr y 10 phr de PG presentaba un comportamiento mecánico similar al TPS puro tras el procesado. Sin embargo, los resultados indicaron que la adición de PG en 10 phr ralentizó la retrogradación del almidón, retrasando la rigidez de la estructura del TPS. Además, las formulaciones TPS-PG presentaron una solubilidad mejorada, que aumentó en un 24% con 10 y 15 phr de PG en comparación con la mostrada para el TPS. Se encontró que el PG mejoró la compostabilidad del TPS, haciendo que la muestra se desintegrara en un periodo más corto. En conclusión, se determinó que el PG crudo añadido en 10 phr podría añadirse como aditivo sostenible para modificar la biodegradación y la sensibilidad al agua del TPS sin afectar a su comportamiento mecánico tras el procesado y retrasando la rigidez de la estructura del TPS con el paso del tiempo, aumentando su vida útil.

Palabras clave: almidón termoplástico, goma de melocotón, aditivo sostenible, desintegración, sensibilidad al agua.

RESUM

“Ús de resina natural del gènere *Prunus persica* com a Additiu Sostenible per al desenvolupament de pel·lícules biodegradables de midó termoplàstic”

En esta tesina de fi de màster es va estudiar l'ús d'una resina natural com a additiu sostenible en una matriu de midó termoplàstic. A este efecte es van preparar formulacions de midó termoplàstic (TPS) amb 5, 10 i 15 parts per cent de resines (phr) de goma de bresquilla crua (PG) i es van processar per extrusió de massa fosa seguida d'emotlament per injecció per a obtindre espècimens estàndard per a la seua caracterització. Addicionalment, es van desenvolupar films biodegradables mitjançant emotlament per compressió. Es va determinar que el TPS amb 5 phr i 10 phr de PG presentava un comportament mecànic similar al TPS pur després del processament. No obstant això, els resultats van indicar que l'addició de PG en 10 phr va alentir la retrogradació del midó, retardant la rigidització de l'estructura del TPS. A més, les formulacions TPS-PG van presentar una solubilitat millorada, que va augmentar en un 24% amb 10 i 15 phr de PG en comparació amb la mostrada per al TPS. Es va trobar que el PG va millorar la compostabilitat del TPS, fent que la mostra es desintegrara en un període més curt. En conclusió, es va determinar que el PG cru afegit en 10 phr podria afegir-se com a additiu sostenible per a modificar la biodegradació i la sensibilitat a l'aigua del TPS sense afectar el seu comportament mecànic després del processament i retardant la retrogradació de l'estructura del TPS, augmentant la seua vida útil.

Paraules clau: midó termoplàstic, goma de bresquilla, additiu sostenible, desintegració, sensibilitat a l'aigua.

SUMMARY

“Use of natural resin of the genus *Prunus persica* as a sustainable additive for the development of biodegradable thermoplastic starch films”

In this master's thesis, the use of a natural resin as a sustainable additive in a thermoplastic starch matrix was studied. To this end, thermoplastic starch (TPS) formulations containing 5, 10 and 15 parts per hundred (phr) of raw peach gum (PG) resins were prepared and processed by melt extrusion followed by injection moulding to obtain standard specimens for characterization. Additionally, biodegradable films were developed by compression moulding. It was determined that TPS with 5 phr and 10 phr of PG exhibited similar mechanical behaviour to neat TPS after processing. However, the results indicated that the addition of PG at 10 phr slowed down the starch retrogradation, delaying the stiffening of the TPS structure. In addition, the TPS-PG formulations exhibited improved solubility, which increased by 24% with 10 and 15 phr of PG compared to that shown for TPS. It was found that PG improved the compostability of TPS, causing the sample to disintegrate in a shorter period. In conclusion, it was determined that crude PG added at 10 phr could be added as a sustainable additive to modify the biodegradation and water sensitivity of TPS without affecting its mechanical behaviour after processing and delaying the retrogradation of the TPS structure, increasing its shelf life.

Keywords: thermoplastic starch, peach gum, sustainable additive, disintegration, water sensitivity.

Tabla de Contenidos

RESUMEN	1
RESUM.....	2
SUMMARY.....	3
LISTADO DE FIGURAS	5
LISTADO DE TABLAS	7
LISTADO DE ABREVIATURAS	8
I. INTRODUCCIÓN	9
I.1. ACTUALIDAD DE LOS MATERIALES POLIMÉRICOS.	10
I.2. ALMIDÓN.	15
I.3. RESINAS DE ORIGEN VEGETAL.	19
I.4. PEACH GUM.....	21
II. OBJETIVO	22
II.1. OBJETIVO GENERAL.....	23
II.2. OBJETIVOS PARTICULARES.	23
II.3. OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE.	24
III. DESARROLLO DEL PROYECTO	26
III.1. MATERIALES.....	27
III.2. TECNOLOGÍA EMPLEADA.....	28
III.3. RESULTADOS.	46
IV. CONCLUSIONES	62
IV.1. CONCLUSIONES.....	63
V. APÉNDICES	65

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Distribución de la producción de plásticos en 2022 [1].	10
Figura 2. Distribución de la producción de plásticos según su origen [1].	11
Figura 3. Esquema origen - degradabilidad bioplásticos [6].	12
Figura 4. Previsión de la producción de bioplásticos de 2022 – 2028 [7].	13
Figura 5. Bioplástico PBS en producto compostable [8].	13
Figura 6. Composición del almidón [15].	15
Figura 7. Aplicación de almidón termoplástico [33].	18
Figura 8. Bioplástico de celulosa con mango [37].	19
Figura 9. Estructura química de los monosacáridos presentes en PG.	21
Figura 10. Almidón de arroz.	27
Figura 11. Glicerol.	27
Figura 12. Peach Gum.	27
Figura 13. PG en polvo.	28
Figura 14. Plastificación mecánica del almidón.	29
Figura 15. Extrusora Xplore.	30
Figura 16. Inyectora Xplore.	30
Figura 17. Probetas para caracterización mecánica.	31
Figura 18. Prensa moldeo por compresión.	32
Figura 19. Molde utilizado en el moldeo por compresión.	32
Figura 20. Film obtenido en el moldeo por compresión.	32
Figura 21. Máquina universal de ensayos.	33
Figura 22. Mordazas utilizadas.	33
Figura 23. Probeta estandarizada tipo 1BA.	34
Figura 24. Equipo de dureza.	35
Figura 25. Penetrador Shore D.	35
Figura 26. Equipo DSC.	36
Figura 27. Equipo TGA.	37
Figura 28. Equipo DRX.	37
Figura 29. Equipo FTIR.	38
Figura 30. Equipo FESEM.	39
Figura 31. Equipo colorimetría.	39
Figura 32. Goniómetro.	40

Figura 33. Balanza hidrostática.	42
Figura 34. Ensayo solubilidad.	43
Figura 35. Ensayo absorción de agua.	43
Figura 36. Reactor residuo sólido ensayo compostaje.	44
Figura 37. Muestras ensayo de compostaje.	44
Figura 38. Resultados ensayo de tracción: a) resistencia máxima, b) alargamiento y c) módulo de Young.	46
Figura 39. Resultados ensayo de dureza.	48
Figura 40. Resultados ensayo de DSC.	49
Figura 41. Resultados ensayo de TGA.	49
Figura 42. Resultados ensayo de DRX.	51
Figura 43. Resultados ensayo de FTIR.	52
Figura 44. Resultados ensayo de FESEM: a) TPS, b) TPS-5PG, c) TPS-10PG y d) TPS-15PG.	53
Figura 45. Apariencia visual de las diferentes muestras.	53
Figura 46. Resultados ángulo de contacto.	55
Figura 47. Cálculo de la tensión superficial.	57
Figura 48. Resultados tensión superficial.	57
Figura 49. Muestras después del ensayo de absorción de agua.	59
Figura 50. Resultados ensayo de absorción de agua.	60
Figura 51. Evolución muestras en condiciones de compostaje.	60
Figura 52. Resultados ensayo de desintegración en condiciones de compostaje.	61

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Composición de las diferentes muestras.	29
Tabla 2. Tensión superficial de diferentes líquidos.....	41
Tabla 3. Resultados ensayo TGA.	50
Tabla 4. Resultados ensayo colorimetría.	54
Tabla 5. Ángulos de contacto obtenidos con diferentes líquidos.....	55
Tabla 6. Cálculo puntos de la recta TPS.....	56
Tabla 7. Cálculo puntos de la recta TPS-5PG.....	56
Tabla 8. Cálculo puntos de la recta TPS-10PG.....	56
Tabla 9. Cálculo puntos de la recta TPS-15PG.....	56
Tabla 10. Resultados del ensayo de densidad.....	58
Tabla 11. Resultados del ensayo de solubilidad.....	58

LISTADO DE ABREVIATURAS

PP: Polipropileno.

PE: Polietileno.

PBAT: Poli (butilén adipato -co - tereftalafo).

PBS: Succinato de polibutileno.

PLA: Ácido poliláctico.

LDPE: Polietileno de baja densidad.

TPS: Almidón termoplástico.

phr: por cien de resina (per hundred resin)

OM: Óxido metálico

PG: Goma de melocotón (Peach Gum).

ODS: Objetivos de desarrollo sostenible.

FTIR-ATR: Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier atenuada.

DSC: Calorimetría diferencia de barrido.

TGA: Análisis termogravimétrico.

DRX: Difracción de rayos X.

FESEM: Microscopía de barrido por emisión de campo.

I. INTRODUCCIÓN

I. Introducción

I.1. ACTUALIDAD DE LOS MATERIALES POLIMÉRICOS.

Esta sociedad produce una considerable cantidad de plásticos, gracias a su extensa gama de usos. Este fenómeno se intensifica con el estilo de vida actual, caracterizado por la generación masiva de productos que, al perder su utilidad, son descartados para adquirir nuevos, provocando así un incremento significativo en la cantidad de residuos generados. En 2022 se registró una producción mundial de 400,3 millones de toneladas, de las cuales 58,7 millones de toneladas pertenecen a Europa [1].

Como se muestra en la **Figura 1**, la variedad de plásticos producidos en 2022 en Europa es muy amplia, aunque casi el 40% pertenece al polipropileno (PP) y al polietileno (PE).

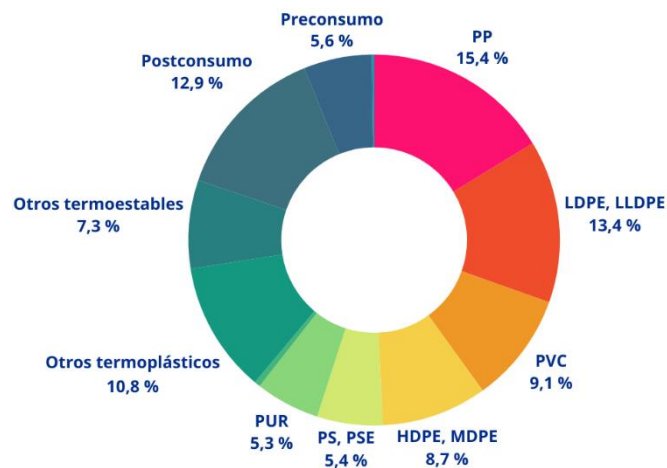


Figura 1. Distribución de la producción de plásticos en 2022 [1].

El 30% de la producción mundial del plástico se destina al sector del embalaje, su aumento se debe al cambio de envases reutilizables a envases de un solo uso (desechables) [2].

De estos envases, se calcula que llegan al océano unas 10 TM/año. El océano está contaminado por macroplásticos y microplásticos, la diferencia entre ellos es el tamaño. Los macroplásticos presentan el tamaño original de los plásticos y los microplásticos tienen un tamaño inferior a los 5 mm. Dentro de los microplásticos se encuentran los microplásticos primarios (partículas liberadas directamente el

I. Introducción

ambiente) y los microplásticos secundarios (se obtienen de fragmentos más grandes que se han degradado) [3].

El principal problema de los microplásticos es que por mucho que se degraden en partículas más pequeñas, llega un momento que se quedan en sus monómeros básicos y estos, en su mayoría, no son biodegradables. Por lo tanto, estos se acumulan pudiendo llegar a causar efectos en la cadena alimentaria y el bienestar de la humanidad [2].

Una de las soluciones actuales al problema de los plásticos es reciclarlos, estos plásticos reciclados se obtienen o bien por reciclado químico, o bien por reciclado mecánico, estos plásticos se han denominado plásticos circulares. La producción de plásticos circulares aumentó 16 veces más que la producción de plásticos de origen fósil [1]. En la **Figura 2** se observa su clasificación en plásticos circulares y de origen fósil.

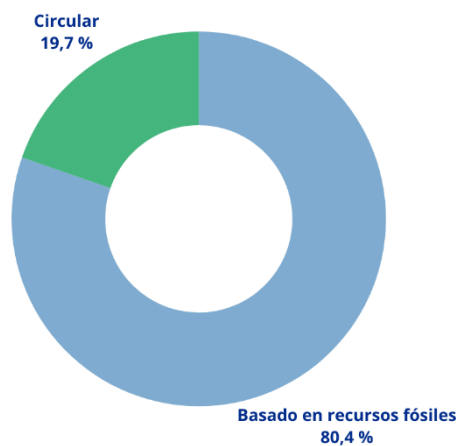


Figura 2. Distribución de la producción de plásticos según su origen [1].

Los plásticos circulares surgen de la necesidad de encontrar una solución al final del ciclo de vida de los plásticos de origen fósil. Estos presentan muy buenas prestaciones y son muy útiles durante su ciclo de vida, pero una vez finaliza, necesitan de un tratamiento posterior ya sean vertederos, incineradoras, etc. En ocasiones terminan en océanos o en ecosistemas terrestres donde afectan a la vida silvestre y, por lo tanto, a la salud humana.

Son muchas las normativas que se están aplicando para intentar frenar esta problemática como, por ejemplo, la disminución de plásticos de un solo uso, la modificación del grosor de las bolsas de plástico y la incorporación de plástico

I. Introducción

reciclado (como en el sector del packaging UNE-EN 15343) [4], [5]. Otra alternativa a los plásticos de origen fósil son los bioplásticos.

BIOPLÁSTICOS.

Los bioplásticos pueden ser biobasados y/o biodegradables (**Figura 3**). Con ello se soluciona su origen, su final de ciclo de vida, o ambos problemas a la vez.

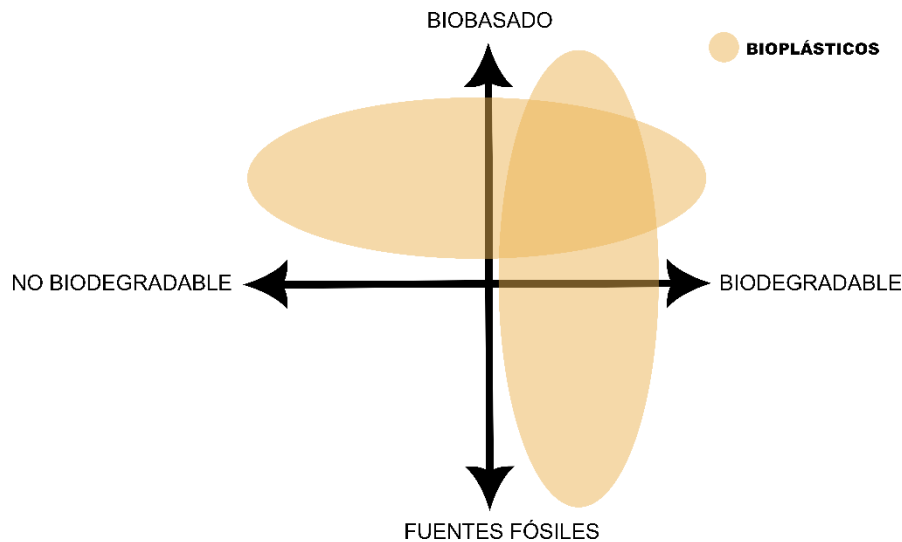


Figura 3. Esquema origen - degradabilidad bioplásticos [6].

La producción de bioplásticos está aumentando en estos últimos años debido a su gran interés relacionado con la sostenibilidad. Según los últimos estudios del 2022 de European Bioplastics, en 2022 se produjeron 1,813 toneladas de bioplásticos en Europa y su previsión es que siga aumentando hasta las 7,342 toneladas en el 2028 [7] como se muestra en la **Figura 4**:

I. Introducción

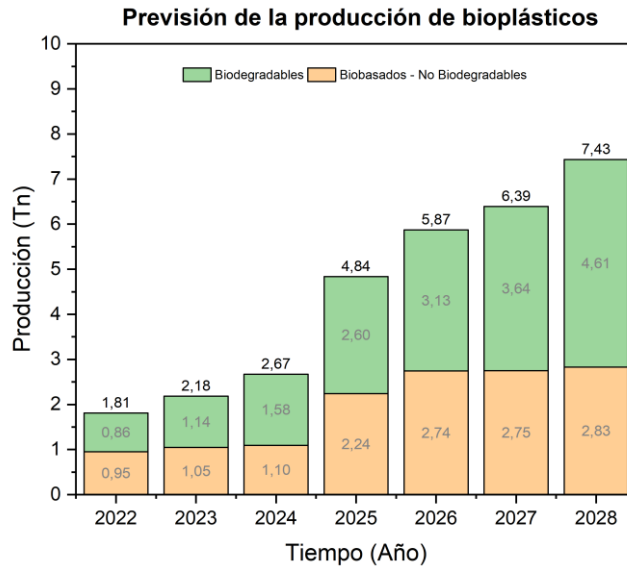


Figura 4. Previsión de la producción de bioplásticos de 2022 – 2028 [7].

Por lo tanto, los bioplásticos se pueden dividir según su origen en fuentes no renovables como son los de origen fósil o biobasados que provienen de origen natural como la celulosa, el colágeno, el almidón, derivados de microorganismos y sintéticos. Los bioplásticos sintéticos son los que provienen de recursos renovables y, mediante transformación química se puede obtener las mismas moléculas que se obtienen mediante origen fósil, por ejemplo, Bio-PE.

Según el final de su ciclo de vida pueden ser no biodegradables o biodegradables, los biodegradables pueden degradarse mediante microorganismos en presencia o en ausencia de oxígeno (aeróbica o anaeróbicamente), estos microorganismos suelen ser bacterias, hongos o algas. Algunos ejemplos de materiales biodegradables son el PBAT, PBS (Figura 5), PLA, etc. [6].



Figura 5. Bioplástico PBS en producto compostable [8].

I. Introducción

Dentro de los materiales biodegradables se encuentran los materiales compostables, son aquellos que se degradan biológicamente produciendo dióxido de carbono, agua, compuestos inorgánicos y biomasa.

Muchos estudios actuales se centran en la síntesis, clasificación y final de ciclo de vida de los bioplásticos, como por ejemplo la síntesis de bioplásticos a partir de residuos de té [9], también se analizan los efectos secundarios de los bioplásticos mediante su huella de carbono y huella hídrica. [10], [11]. Incluso analizan su incorporación en sistemas de administración de fármacos, andamios de cicatrización de heridas, regeneración de heridas y membranas de filtración de aire [4].

I. Introducción

I.2. ALMIDÓN.

Los polímeros naturales son mayoritariamente polisacáridos y proteínas. Dentro de los polisacáridos, el almidón es el que se encuentra más disponible después de la celulosa. Su uso es mayoritariamente alimentario, pero está creciendo en aplicaciones no alimentarias [12]. Se espera que en 2025 la producción llegue a las 156,3 TM para uso alimentario y no alimentario [13].

El almidón es un polisacárido natural formado por amilosa y amilopectina, como se observa en la **Figura 6**. La amilosa es un polímero lineal simple, insoluble en agua y responsable del desarrollo de la película. Se encuentra en el almidón en un 20-30%, a mayor contenido de amilosa mayor alargamiento, resistencia mecánica y propiedades barrera de los gases. Por otro lado, la amilopectina, presenta una forma más ramificada que contribuye a conservar la organización cristalina del almidón [14].

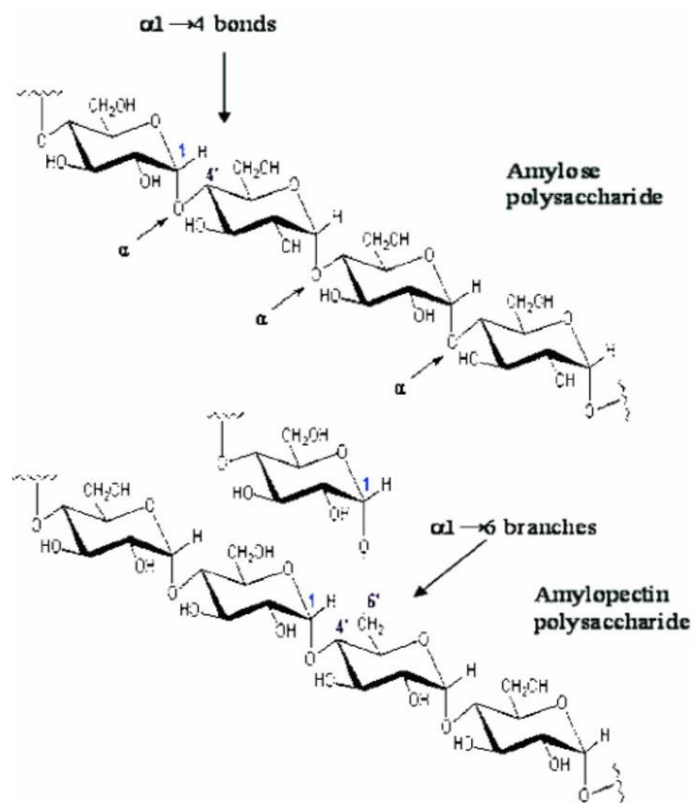


Figura 6. Composición del almidón [15].

El almidón está presente en legumbres, raíces, tubérculos, frutos inmaduros y otros órganos de almacenamiento de las plantas [16]. Dependiendo de las condiciones geográficas y climáticas, el almidón de las plantas varía en cuanto a concentración, tamaño molecular y estructura de amilosa y amilopectina [13].

I. Introducción

Por lo tanto, se tienen diferentes tipos de almidón en función de su origen [14]. El almidón de maíz presenta el mayor porcentaje de la tasa de producción mundial alcanzando el 80%, seguido de otras fuentes de almidón como trigo, yuca o tubérculo [13].

- Almidón de maíz:

Contiene generalmente un 75% de amilopectina y un 25% de amilosa y presenta un amplio rango de tamaño de partícula entre 2 y 30 μm [17]. Usado por su alta biodegradabilidad, presenta bajas propiedades mecánicas y capacidad de retención de agua. Cuanto mayor cantidad de almidón se utiliza en la formación de una película, mayor resistencia a tracción presenta. Se ha demostrado que las películas de almidón de maíz son resistentes al oxígeno en recubrimiento de filetes de pescado [18].

- Almidón de yuca:

Presenta un menor contenido de amilosa que el almidón de maíz, siendo este valor de 17% y un 83 % de amilopectina [19]. Un valor de solubilidad mayor al almidón de patata, trigo y maíz. Esto se debe a la poca cantidad de lípidos y proteínas. El tamaño de partícula del almidón de yuca es de 8 - 22 μm [19]. Las películas a base de almidón de yuca son biodegradables, incoloras, con buena flexibilidad, etc. Se ha demostrado que extienden la vida útil de la carne fresca de carne de cordero y carne de cerdo [20].

- Almidón de patata:

El almidón de patata es el que presenta unos gránulos más grandes (del orden de 1-100 μm), siendo el más pequeño el almidón de arroz. Estos gránulos están compuestos por un 27% de amilosa, 75-80% amilopectina y un 1% de otras composiciones como fósforo y lípidos [21].

- Almidón de arroz:

El almidón de arroz es el que contiene un mayor contenido de amilosa y amilopectina [22]. Contiene un 28,58% de amilosa, un 0,71% de proteína, un 0,01% de lípidos, un 4,90% de cenizas y un 2,20% de grasa [23]. Su tamaño de partícula es de 2-10 μm [21].

I. Introducción

Sin embargo, no es muy común el uso de almidón nativo como material plástico debido a sus pobres propiedades mecánicas, por ello algunos estudios analizan la posibilidad de incorporar almidón al LDPE reciclado utilizando ácido cítrico como compatibilizante [24]. Con la mezcla de almidón y refuerzos no se consigue interacción molecular, lo que desencadena unas bajas propiedades termomecánicas y de barrera [13]. Con el fin de aumentar las aplicaciones del almidón como material plástico se utiliza almidón termoplástico (TPS).

ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO

La acción de fuerzas de cizallamiento y la temperatura modifican el almidón obteniendo almidón termoplástico, además requiere de la adición de un plastificante como agua, glicerol o sorbitol [25]. Aunque la mayoría de las mezclas biodegradables se preparan con almidón plastificado con glicerol. Además de plastificantes, se añaden en muchos casos compatibilizantes, agentes de acoplamiento y aceites esenciales [13]. Esta plastificación del almidón mejora la adhesión intermolecular mejorando la resistencia térmica y la procesabilidad del almidón [13].

Según artículos de revisión, el almidón termoplástico se puede procesar mediante extrusión, moldeo por inyección y compresión, fundición y técnicas más innovadoras como la extrusión reactiva [26].

El TPS presenta una naturaleza higroscópica, baja permeabilidad al gas y propiedades barrera al agua [27], pero como ventajas es compatible con el medio ambiente, se puede utilizar como ayuda para facilitar la compostabilidad y para fabricar envases como películas, bolsas o productos desechables [28].

Se analiza entonces la posibilidad de mezclar el TPS o bien con otros polímeros o bien con diferentes cargas para mejorar sus propiedades. Se ha demostrado que la adición de TPS al PBAT reduce la resistencia y el alargamiento a la rotura, aumentando su módulo de Young [29], por otro lado, al incorporarle PLA y quitosano se consiguen propiedades antifúngicas, siendo esta una posible aplicación en el sector del packaging [30]. Otros estudios demuestran que la adición de óxido metálico (OM) al TPS genera propiedades antibacterianas [31]. Y al añadirle caucho natural y epoxidado al TPS se disminuye la resistencia a tracción del material y aumenta el alargamiento a la rotura

I. Introducción

[28]. Mediante la adición de nanorellenos se observa una mejora en las propiedades térmicas, mecánicas, eléctricas, ópticas, etc. [32].

APLICACIONES TPS.

El almidón termoplástico se está utilizando principalmente en la industrial del embalaje y envases. También se usa para producir cubiertos, platos y recipientes ya que no se requieren elevadas prestaciones mecánicas y soluciona el problema de la producción masiva en este sector como se observa en la **Figura 7** [33].



Figura 7. Aplicación de almidón termoplástico [33].

I. Introducción

I.3. RESINAS DE ORIGEN VEGETAL.

Hoy en día los biopolímeros no pueden competir con los polímeros utilizados actualmente debido a que no presentan las mismas prestaciones, con la adición de cargas naturales se pretende modificar sus propiedades para que mantengan su origen sostenible, pero mejoren propiedades.

Sonchaeng y otros obtuvieron y caracterizaron películas bioplásticas a partir del alga verde *Ulva rígida*, compuesta por polisacáridos y mezclas de proteínas [34]. Por otro lado, Gomdim y otros incorporaron el residuo de café, compuesto mayoritariamente por celulosa, al PBAT mejorando sus propiedades termomecánicas y las propiedades barreras al vapor de agua y al oxígeno [35].

T. Vu incorporó en el PLA, otro bioplástico muy estudiado, nanotubos de pared simple y obtuvo un material con una mayor resistencia a la degradación en presencia de humedad y luz ultravioleta [36].

Finalmente, C.C. Bastante incorporó extracto de hoja de mango a fibras de nanocelulosa para filmes como los de la **Figura 8**, cuyo periodo de conservación de alimentos fue superior a un plástico sin funcionalizar [37].

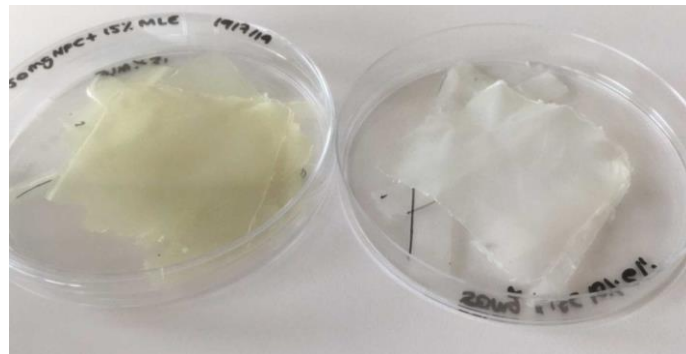


Figura 8. Bioplástico de celulosa con mango [37].

BLEND TPS Y RESINAS DE ORIGEN VEGETAL

Sylvain y otros analizan la posibilidad de incorporar agramizas de cáñamo como relleno en almidón termoplástico [38] y Sheng Lai estudia la incorporación de la mezcla de nanocelulosa y nanobentonita en almidón termoplástico [39].

I. Introducción

Otras investigaciones analizan a partir de desechos de cáscaras de camarón la extracción de nanofibras de quitina, que mezcladas con TPS mejoran el módulo de Young y el ángulo de contacto, entre otras propiedades [40].

También se investiga la incorporación de productos vegetales a blends de TPS con otros biopolímeros, por ejemplo, la pulpa de yuca se incorpora en una mezcla de TPS con PLA mejorando su resistencia a tracción y su módulo de Young actuando como agente nucleante [41], otra resina de origen vegetal es la fibra de lino, que incorporándola a la mezcla PLA/TPS se obtiene un efecto de retardante a la llama [42].

I. Introducción

I.4. PEACH GUM.

La goma de melocotón (PG, por sus siglas en inglés) es una sustancia que secretan los melocotoneros (*Prunus pérsica*, familia Rosaceae) cuando se sienten atacados por infecciones, insectos, etc. La mayor cantidad de melocotoneros se encuentran en la mayoría de las regiones de China, lo que lo hace un recurso muy abundante. En China se producen 10.000 millones de toneladas de PG al año [43]. Una gran parte de la goma de melocotón no se utiliza, por lo que su uso se convierte en un desafío ecológico y económico [44].

El PG es un polisacárido compuesto por galactosa (42%), arabinosa (36-37%), ácido urónico (7-20%), xilosa (7%) y manosa (2%), **Figura 9** [45].

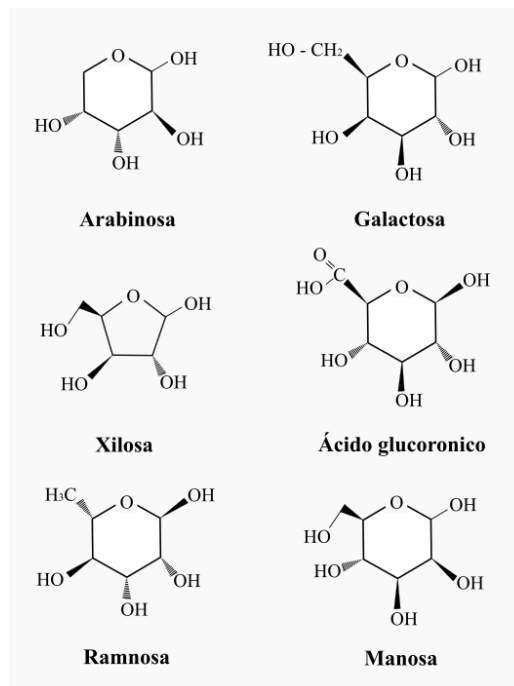


Figura 9. Estructura química de los monosacáridos presentes en PG.

El PG crudo presenta un peso molecular elevado, lo que lo hace insoluble en solución acuosa [46]. Esta insolubilidad limita sus posibles aplicaciones. Anteriormente, se ha estudiado el PG en aplicaciones como industria alimentaria, impresión, medicina, cosméticos, etc. [47].

Se ha demostrado que el PG presenta propiedades antioxidantes y antibacterianas, cuando se extraen los oligosacáridos mediante hidrólisis [48]. Otra aplicación del PG ha sido como adhesivo, junto al ácido cítrico [49].

II. OBJETIVO

II. Objetivos

II.1. OBJETIVO GENERAL.

El presente trabajo se centra en el desarrollo de un nuevo biopolímero mejorando las actuales propiedades del almidón termoplástico con la adición de una resina como es la resina de melocotón, con el objetivo de obtener un nuevo biopolímero con mayor funcionalidad que la del TPS. La investigación tiene como objetivo revalorizar un flujo de residuos obtenidos de origen vegetal.

II.2. OBJETIVOS PARTICULARES.

Para poder cumplir el objetivo general del presente trabajo hay que ir cumpliendo varios objetivos más concretos:

- Obtener resina de melocotón.
- Plastificar el almidón de maíz.
- Implementar el residuo en la plastificación del almidón.
- Extruir las muestras.
- Inyectar las muestras.
- Caracterizar las muestras para observar el impacto de la adición de PG.
- Estudiar estadísticamente los resultados.

II. Objetivos

II.3. OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE.

En cuanto a los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), el actual proyecto trabaja los siguientes objetivos:

- Objetivo 9: Construir infraestructuras resilientes, promover la industrialización sostenible y fomentar la innovación.

Conforme se detalla en el propio objetivo, el proyecto actual impulsa una industrialización que fomenta la inclusión y la sostenibilidad. Estos aspectos, combinados con la innovación y la infraestructura, tienen el potencial de liberar las fuerzas que generan empleo e ingresos, mediante el uso de nuevos materiales más sostenibles. Estas desempeñan un papel fundamental al introducir y promover nuevas tecnologías, facilitar el comercio internacional y permitir el uso eficiente de los recursos.

- Objetivo 12: Producción y Consumo Responsables.

Dado que el consumo y la producción a nivel mundial, impulsores fundamentales de la economía global, están intrínsecamente vinculados al uso del medio ambiente y de los recursos de una manera que continúa generando efectos perjudiciales para el planeta. A lo largo del último siglo, el progreso económico y social ha venido acompañado de una degradación ambiental que amenaza los mismos sistemas que sustentan nuestro desarrollo futuro y, sin duda, nuestra supervivencia.

En este contexto, el presente proyecto enfatiza la producción y consumo de un producto específico, el cual se obtiene parcialmente a partir de residuos y se fabrica con materiales biodegradables.

- Objetivo 13: Adoptar medidas urgentes para combatir el cambio climático y sus efectos.

En 2019, los niveles de dióxido de carbono (CO₂) y otros gases de efecto invernadero alcanzaron cifras sin precedentes en la atmósfera. El cambio climático afecta a todos los países en todos los continentes, generando alteraciones en las

II. Objetivos

economías nacionales y teniendo un impacto significativo en las vidas de las personas. Se observan cambios en los sistemas meteorológicos, un aumento en los niveles del mar y la intensificación de fenómenos meteorológicos extremos.

La utilización de materiales biopolímeros contribuye a la creación de una economía circular, prescindiendo de la dependencia de recursos fósiles y favoreciendo su reciclaje al final de su vida útil.

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

III.1. MATERIALES.

Para obtener los diferentes materiales a estudiar se prepararon 700 gramos de cada mezcla para realizar los ensayos de caracterización de los materiales.

El almidón de arroz se obtuvo de la empresa Manuel Riesgo S.A. (CAS: 9005-25-8), **Figura 10**. Para su plastificación se utilizó agua destilada y el glicerol de Sigma Aldrich (Schnellendorf, Alemania) con un 99% de pureza, **Figura 11**.



Figura 10. Almidón de arroz.



Figura 11. Glicerol.

El peach gum (**Figura 12**) se recolectó de árboles Prunus, con una forma de grano irregular y unas tonalidades entre ámbar y marrón tostado.



Figura 12. Peach Gum.

El PG está compuesto por arabinosa, galactosa, xilosa, ácido glucurónico, ramnosa y manosa en una proporción molar de 35:40:6:2:13:4 respectivamente [50].

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

III.2. TECNOLOGÍA EMPLEADA

En el desarrollo del proceso experimental el primer paso es la obtención de peach gum para su posterior introducción en la plastificación del almidón.

Para ello se han utilizado diferentes equipos y reactivos, con el fin de obtener y caracterizar los materiales obtenidos.

EQUIPOS DE PROCESADO.

En este apartado se presentan todos los equipos que se han utilizado para la obtención de la mezcla TPS - PG. También se explica la metodología que se ha seguido.

Triturado

El PG se obtiene en un formato sólido apelmazado de la orden de centímetros, como el de la **Figura 12**, se busca introducirlo en la mezcla con el menor tamaño posible. Por ello se trituró con la acción mecánica de un mortero, reduciendo su tamaño a micras, como se observa en la **Figura 13**.

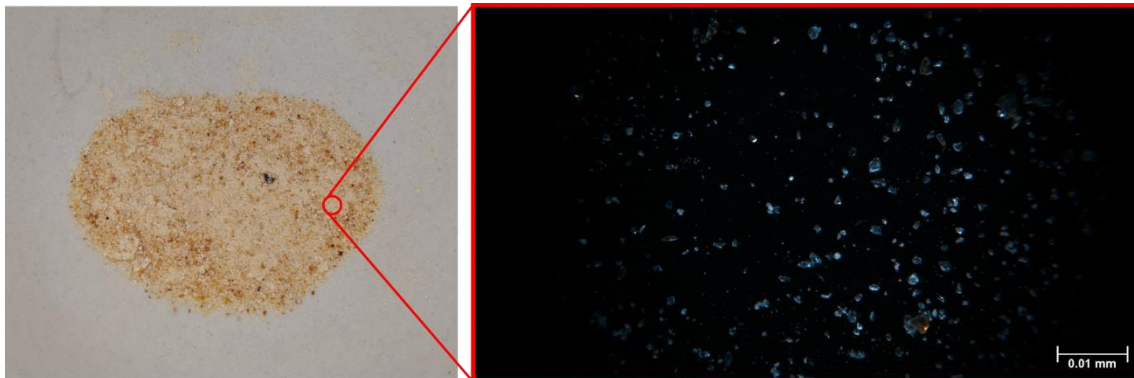


Figura 13. PG en polvo.

Se analizó su tamaño final con un microscopio óptico Olympus, modelo SZX7 de Olympus Iberia (Barcelona, España), con un aumento de x1 y se fotografió la imagen con una cámara microscópica digital con luz normal.

Plastificación del almidón

Se obtuvo el almidón de arroz y se mezcló con el glicerol y el agua de forma manual, como se muestra en la **Figura 14**, en las proporciones que se indican en la

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

Tabla 1. El material, se almacenó en una bolsa de polietileno herméticamente cerrada durante 24 horas para asegurar la homogeneidad de la mezcla y permitir la correcta difusión de los plastificantes en la matriz del almidón.



Figura 14. Plastificación mecánica del almidón.

Compounding

Una vez se tiene el PG triturado y el almidón plastificado, se mezcló en un recipiente de aluminio, las muestras realizadas se muestran en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Composición de las diferentes muestras.

	Almidón (%)	Glicerol (%)	Agua (%)	PG (phr)	Código
1	65	25	10	-	TPS
2	65	25	10	5	TPS-5PG
3	65	25	10	10	TPS-10PG
4	65	25	10	15	TPS-15PG

Se utilizó una extrusora MC 15HT de Xplore como la mostrada en la **Figura 15** para procesar las mezclas:

III. DESARROLLO DEL PROYECTO



Figura 15. Extrusora Xplore.

Se introdujeron los materiales por la alimentación y fueron aumentando su temperatura a medida que atravesaban el equipo. Gracias al aumento de la temperatura, que cambia el estado físico de los materiales, y a la acción del doble husillo corrotante se obtuvo un único material.

Las condiciones de trabajo que se emplearon para llevar a cabo la extrusión de los diferentes materiales fueron las siguientes: un rango de temperaturas desde la alimentación hasta la salida del material de 120 - 125 - 130 °C con una rotación de 30 rpm durante 3 minutos.

A continuación, el material obtenido de la extrusora se introdujo en el módulo de inyección que se muestra en la **Figura 16** para la inyección de los materiales y así obtener las probetas.



Figura 16. Inyectora Xplore.

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

Se introdujo en la pistola el material extruido para inyectarlo directamente en el molde, que se encuentra a 30 °C, cuyas probetas presentan las dimensiones según la norma UNE-EN ISO 527 [51]. La temperatura de la inyección fue de 135 °C. Después se enfrió rápidamente y se obtuvieron unas probetas como las de la **Figura 17**:



Figura 17. Probetas para caracterización mecánica.

Moldeo por compresión

Determinadas caracterizaciones requieren de muestras en formato de film, por lo que se utilizó el moldeo por compresión para obtener film a partir de las probetas obtenidas.

Se utilizó una prensa de termoconformado, como la de la **Figura 18**, a 130 °C y se comprimió durante 60 segundos.

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

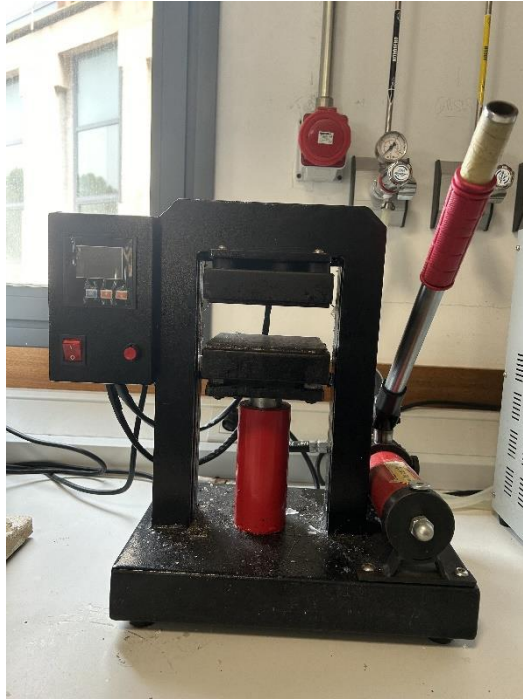


Figura 18. Prensa moldeo por compresión.

Las dimensiones finales de las muestras obtenidas fueron de 2 cm de lado con un espesor de 1 mm (por el molde de la **Figura 19**), las muestras obtenidas son como la **Figura 20**.



Figura 19. Molde utilizado en el moldeo por compresión.



Figura 20. Film obtenido en el moldeo por compresión.

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

TÉCNICAS DE ENSAYO.

En este apartado se exponen los equipos utilizados en la caracterización de los materiales obtenidos.

Caracterización mecánica

Ensayo de tracción

La caracterización del material mediante el ensayo de tracción se ha llevado a cabo con el Duotrac-10/1200 de Iberest (Madrid, España) (**Figura 21**) y cumpliendo la normativa UNE-EN ISO 527 [51]. Además, las mordazas que se utilizaron se muestran en la **Figura 22**:



Figura 21. Máquina universal de ensayos.

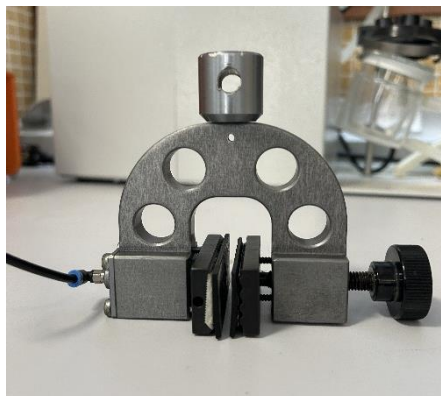


Figura 22. Mordazas utilizadas.

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

Fue necesario el uso de estas mordazas selladas con aire comprimido ya que la muestra no es dura y al colocarla en otro tipo de mordazas se resbalaba con facilidad.

Se introdujo la probeta estandarizada tipo 1BA, como la de la **Figura 23**, dentro de las marcas de las tenazas y estas comenzaron a moverse en el mismo eje, pero en sentidos opuestos, aplicando fuerzas en sentidos contrarios traccionando la probeta a una velocidad determinada.

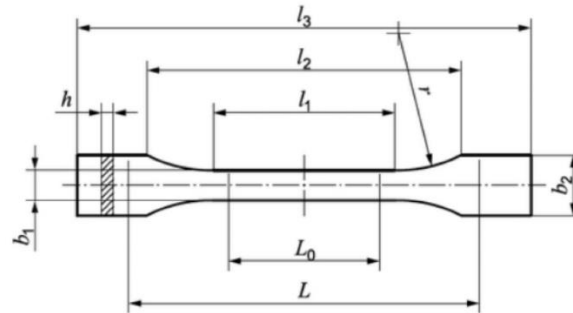


Figura 23. Probeta estandarizada tipo 1BA.

Es necesario que se alcance la fuerza necesaria para romper la probeta y se controle la velocidad de deformación de la probeta. Este equipo está conectado a un Software que registra todos los datos del ensayo, como la tensión de rotura, el porcentaje de alargamiento y el módulo elástico. Además, muestra un diagrama de tensión-deformación unitaria (σ - ϵ).

Las condiciones del ensayo fueron: una célula de 100 N y una velocidad de deformación de 100 mm/min. Se realizó el mismo proceso en cinco probetas por cada muestra para obtener una media de los resultados.

El ensayo de tracción se realizó a los 1, 15 y 35 días después de la preparación de la probeta para seguir la evolución de las propiedades mecánicas con el tiempo. Se reportaron los valores promedio y la desviación estándar de la resistencia a la tracción, el alargamiento a la rotura y el módulo de Young.

Las diferencias significativas en los parámetros mecánicos se evaluaron estadísticamente con un nivel de confianza del 95% según la prueba de Tukey utilizando un análisis de varianza (ANOVA) con el software OriginPro2018.

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

Ensayo de dureza

Para el ensayo de dureza se utilizó el durómetro Shore de JBA S.A. del modelo 673-D, proporcionado por Instruments J.Bot, S.A., Barcelona, como se observa en la **Figura 24** para la caracterización de la dureza del material, siguiendo la escala Shore D según la norma UNE-ISO 868:2003 [52].



Figura 24. Equipo de dureza.

La máquina tiene una base donde colocar la muestra y una aguja que desciende introduciéndose en el material, como se muestra en la **Figura 25**. Esta mide la reacción elástica del material al penetrarlo con otro más duro. A menor dureza del material, más energía de la que se lanza podrá absorber, la energía que no absorbe es la que se registra con esta máquina.



Figura 25. Penetrador Shore D.

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

Igual que en el ensayo de tracción, se obtuvieron cinco valores de dureza por cada muestra para obtener un promedio de estos.

Caracterización térmica

Ensayo DSC

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) sirve para analizar los saltos térmicos del material a medida que se aumenta la temperatura según la norma UNE-EN ISO 11357-1 [53]. El equipo que se utilizó es de la marca Mettler Toledo 821 (Mettler Toledo, Schwerzenbach, Suiza), como se observa en la **Figura 26**. El ciclo térmico realizado consiste en un primer calentamiento para eliminar la historia térmica de 30 °C a 150 °C, seguido de un enfriamiento de 150 °C a 30 °C y, por último, un segundo calentamiento de 30 °C a 220 °C. La velocidad de calentamiento y enfriamiento fue de 10 K/min en una atmósfera de nitrógeno (66 mL/min).



Figura 26. Equipo DSC.

Ensayo TGA

Otro análisis térmico es el análisis termogravimétrico (TGA), cuyo objetivo es obtener el contenido en cenizas de cauchos crudos, mezclas y vulcanizados de caucho. Para ello se utilizó el equipo TGA PT1000 de Linseis Inc. (Selb, Alemania) que se muestra en la **Figura 27**. Este ensayo se realizó según la norma UNE-EN ISO 247-2 [54], con unas muestras de peso promedio entre 15 y 20 mg, un flujo de nitrógeno de 30 mL/min y un calentamiento de 30 °C a 700 °C, a una velocidad de 10 °C/min.

III. DESARROLLO DEL PROYECTO



Figura 27. Equipo TGA.

Caracterización química

Ensayo DRX

Se analiza la influencia del PG en la cristalinidad del TPS mediante difracción de rayos X de gran angular, realizado con un difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance con un detector lineal Lynxeye XE como el de la **Figura 28**. Se utilizó la muestra en film con un 1 mm de espesor para medir los ángulos de dispersión (2θ) en un rango de 4° a 50° (θ es el ángulo de Bragg) a una velocidad de $1^\circ/\text{min}$.



Figura 28. Equipo DRX.

Ensayo FTIR

Las interacciones químicas entre el TPS y el PG se analizaron mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier atenuada (FTIR-ATR). El equipo utilizado es Perkin Elmer Spectrum BX (FTIR) (**Figura 29**) acoplado a un Pike MIRacle ATR (Beaconsfield, Reino Unido). Las condiciones del ensayo fueron las siguientes:

- Rango: $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$.
- Resolución: 4 cm^{-1} .

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

- Rango: 2 cm⁻¹.
- Número de escaneos: 36.



Figura 29. Equipo FTIR.

Con este análisis se consigue analizar la transmitancia obtenida por la muestra, en un amplio rango de longitud de onda, que es característica de cada uno de los grupos funcionales presentes. Con ello se consigue identificar la posible interacción entre la molécula del TPS y la del PG.

Caracterización morfológica

Ensayo FESEM

La superficie de la muestra se analiza mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), se preparó la muestra cubriéndola con una aleación de oro y paladio y se barrió con un haz de electrones. Se utilizó un microscopio Zeiss Ultra 55, Oxford Instruments (Abingdon, Reino Unido) a 1 kV y para la conducción eléctrica se utilizó un Sputter Mod Coater Emitech SC7620, Quorum Technologies (East Sussex, Reino Unido), como la **Figura 30**.

III. DESARROLLO DEL PROYECTO



Figura 30. Equipo FESEM.

Caracterización superficial

- Color

Se analizó la diferencia de color entre cada una de las muestras mediante un colorímetro Colorflex-Diff2 458/08 de HunterLab (Reston, VA, EE. UU.) como el de la Figura 31, según la norma UNE-EN ISO/CIE 11664 [55].



Figura 31. Equipo colorimetría.

Se midieron 5 muestras de cada una de las formulaciones en el espacio de color CIEL*a*b*, obteniendo el valor promedio y la desviación estándar de las coordenadas L*, a*, b* y el índice de amarillamiento (YI).

Con estas coordenadas se calcula la diferencia total de color (ΔE), mediante la Ecuación 1:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta a^2 + \Delta b^2 + \Delta L^2} \quad (1)$$

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

Las diferencias significativas en los parámetros de colorimetría se evaluaron estadísticamente con un nivel de confianza del 95% según la prueba de Tukey utilizando un análisis de varianza (ANOVA) con el software OriginPro versión Origin 2018 (9.5).

- Ángulo de contacto, cálculo de la energía superficial

Se utilizó el goniómetro óptico EasyDrop-FM140 de Kruss Equipments (Hamburgo, Alemania) (**Figura 32**), según la norma UNE-EN 828 [56]. Además, se tomaron imágenes con el software Drop Shape Analysis y se midieron cinco ángulos de contacto de tres probetas de cada una de las muestras. Con estos datos se realizó un análisis de variabilidad ANOVA para determinar las diferencias estadísticas entre las muestras con un 95% de confianza según la prueba de Tukey utilizando OriginPro2018.

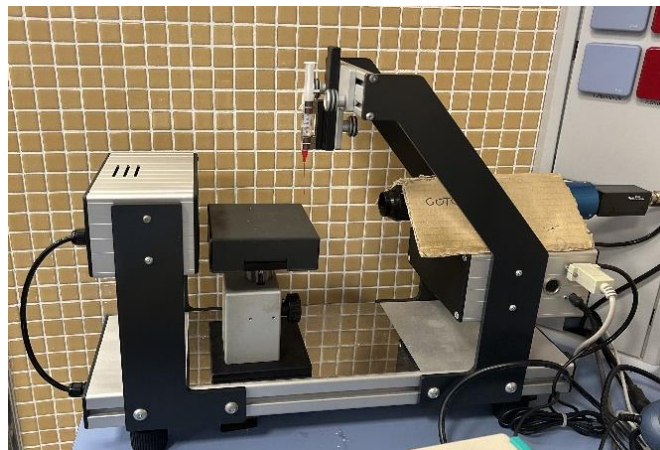


Figura 32. Goniómetro.

La energía superficial se puede calcular midiendo el ángulo de contacto con diferentes líquidos y siguiendo la ecuación de Owens y Wendt, Ecuación 2:

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

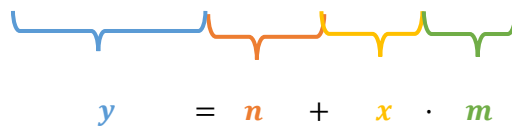
Reordenando la ecuación de la siguiente forma, se obtiene la ecuación de una recta donde la pendiente (m) es el componente polar de la superficie y la ordenada en el origen (n) es el componente dispersivo de la superficie:

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2 (\gamma_S^d)^{\frac{1}{2}} (\gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} + 2 (\gamma_S^p)^{\frac{1}{2}} (\gamma_L^p)^{\frac{1}{2}}$$

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2 (\gamma_L^d)^{\frac{1}{2}}} = \frac{2 (\gamma_S^d)^{\frac{1}{2}} (\gamma_L^d)^{\frac{1}{2}}}{2 (\gamma_L^d)^{\frac{1}{2}}} + \frac{2 (\gamma_S^p)^{\frac{1}{2}} (\gamma_L^p)^{\frac{1}{2}}}{2 (\gamma_L^d)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2 (\gamma_L^d)^{\frac{1}{2}}} = (\gamma_S^d)^{\frac{1}{2}} + \frac{(\gamma_L^p)^{\frac{1}{2}}}{(\gamma_L^d)^{\frac{1}{2}}} (\gamma_S^p)^{\frac{1}{2}}$$



$$y = n + x \cdot m$$

Conociendo los valores de tensión superficial en los diferentes líquidos como se muestran en la **Tabla 2** y con los ángulos de contacto obtenidos entre la superficie y los diferentes líquidos se pueden obtener tres puntos de una recta. Con los tres puntos se puede obtener la pendiente y la ordenada en el origen, mediante una regresión lineal.

Tabla 2. Tensión superficial de diferentes líquidos.

	γ_L (mJ/m ²)	γ_L^p (mJ/m ²)	γ_L^d (mJ/m ²)
Agua	72,2	50,2	22,0
Glicerina	64,0	30,0	34,0
Formamida	58,0	19,0	39,0

Caracterización otros ensayos

Ensayo densidad

La densidad de las diferentes muestras se obtuvo mediante el principio de Arquímedes: “Un cuerpo inmerso en un líquido experimenta una fuerza de empuje hacia arriba. Esta fuerza es igual a la fuerza que ejerce el peso del líquido desplazado por el volumen del cuerpo.”

Con una balanza hidrostática como la que se muestra en la **Figura 33**, que permite la medición de un cuerpo sólido en el aire y en el agua, se determina la densidad de un cuerpo sólido mediante la Ecuación 3:

$$\rho = \frac{W(a) \cdot \rho(fl)}{W(a) - W(fl)} \quad (3)$$

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

Donde:

- ρ es la densidad del cuerpo sólido.
- $\rho (fl)$ es la densidad del líquido.
- $W (a)$ es el peso del cuerpo sólido en el aire.
- $W(fl)$ es el peso del cuerpo sólido en el líquido.



Figura 33. Balanza hidrostática.

Como líquido se utilizó agua destilada a una temperatura de 19 °C.

Ensayo solubilidad

La solubilidad al agua de las muestras se determinó sumergiendo filmes de 2 cm × 2 cm × 1 mm de cada una de las muestras, previamente secados, en 50 mL de agua destilada y se agitó a 25 °C durante 24 horas, como se muestra en la **Figura 34** [57]. Pasado este tiempo, se retiraron y se secaron a 50 °C durante 24 horas. Se calcula la solubilidad de las muestras con el peso inicial y el peso de la materia seca según la Ecuación 4, en ella se obtiene la diferencia entre la materia seca no disuelta y el peso inicial expresada en porcentaje:

$$s = \frac{w_2 - w_1}{w_1} \cdot 100 \quad (4)$$

Donde w_1 es el peso inicial y w_2 es el peso de la muestra seca después del ensayo. Se analizaron tres muestras de cada formulación para obtener el valor promedio y la desviación estándar.

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

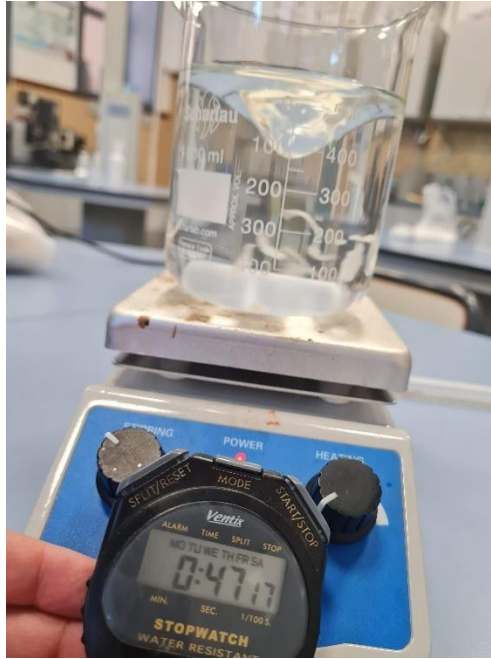


Figura 34. Ensayo solubilidad.

Ensayo absorción de agua

Relacionado con la solubilidad, se analizó también la capacidad de absorción de agua de las muestras. En este ensayo se secó la muestra durante 24 horas, se pesó antes del inicio y se sumergió en 50 mL de agua destilada. Según la ISO 62:2008 [58], los rangos de toma de medida son cada 24 horas, pero debido a la rápida absorción de agua de las muestras se realizó cada 10 segundos. Se sacó la muestra y se secó levemente con un papel para pesarla de nuevo como se observa en la **Figura 35**:

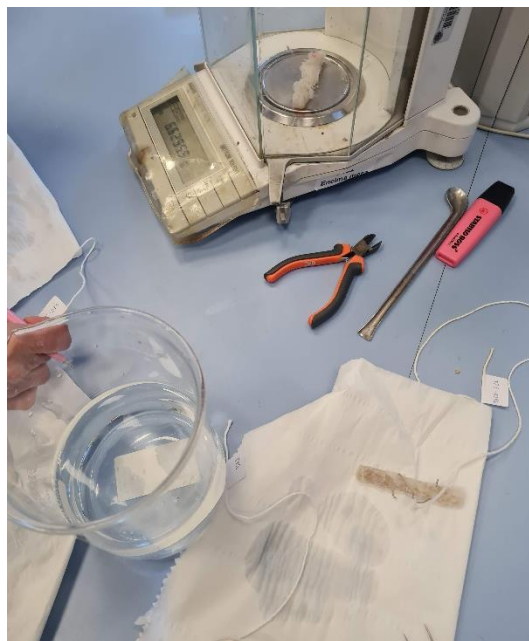


Figura 35. Ensayo absorción de agua.

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

Ensayo biodegradabilidad

La capacidad de desintegración en condiciones de compostaje se realizó según la norma ISO - 20200 [52] durante 30 días de degradación termófila. La composición del residuo seco fue de 40% de serrín, 30% de alimento para conejos, 10% de compost comercial (Mantillo, España), 10% de almidón de maíz, 5% de sacarosa, 4% de aceite de maíz y 1% de urea. Se añadió a un recipiente de polipropileno un 45% de residuo seco y un 55% de agua. El proceso de mezcla se observa en la **Figura 36**:



Figura 36. Reactor residuo sólido ensayo compostaje.

Las muestras de film se secaron 48 horas antes de la prueba a 50 °C, se pesaron y se colocaron en una malla que permitía el acceso a los microorganismos, como se muestra en la **Figura 37**. Esta malla se enterró a 5 cm de profundidad del residuo sólido húmedo dentro del reactor plástico y se incubó en condiciones aeróbicas (58 ± 2 °C) en un horno de circulación de aire. Periódicamente se agregó agua y se mezcló el reactor para asegurar las condiciones aeróbicas y la humedad relativa.



Figura 37. Muestras ensayo de compostaje.

Se sacaron muestras del reactor en diferentes días de desintegración (1, 4, 7, 9, 11, 14, 16 y 18) con la finalidad de analizar el proceso de desintegración. Al sacar la

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

muestra, se lavaba con agua destilada y se secaba durante 48 horas en un horno a 50 °C para pesarlo posteriormente. Se calcula el grado de desintegración normalizando el peso de la muestra en función de su peso inicial.

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

III.3. RESULTADOS.

Se analizan todos los resultados obtenidos con los ensayos mencionados anteriormente, clasificados en diferentes grupos: resultados mecánicos, térmicos, químicos, morfológicos y otros.

CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.

Ensayo de tracción

El ensayo de tracción analiza algunas de las propiedades mecánicas más relevantes, como se muestra en la **Figura 38**, se obtiene la resistencia máxima a tracción, el alargamiento a rotura y el módulo de Young.

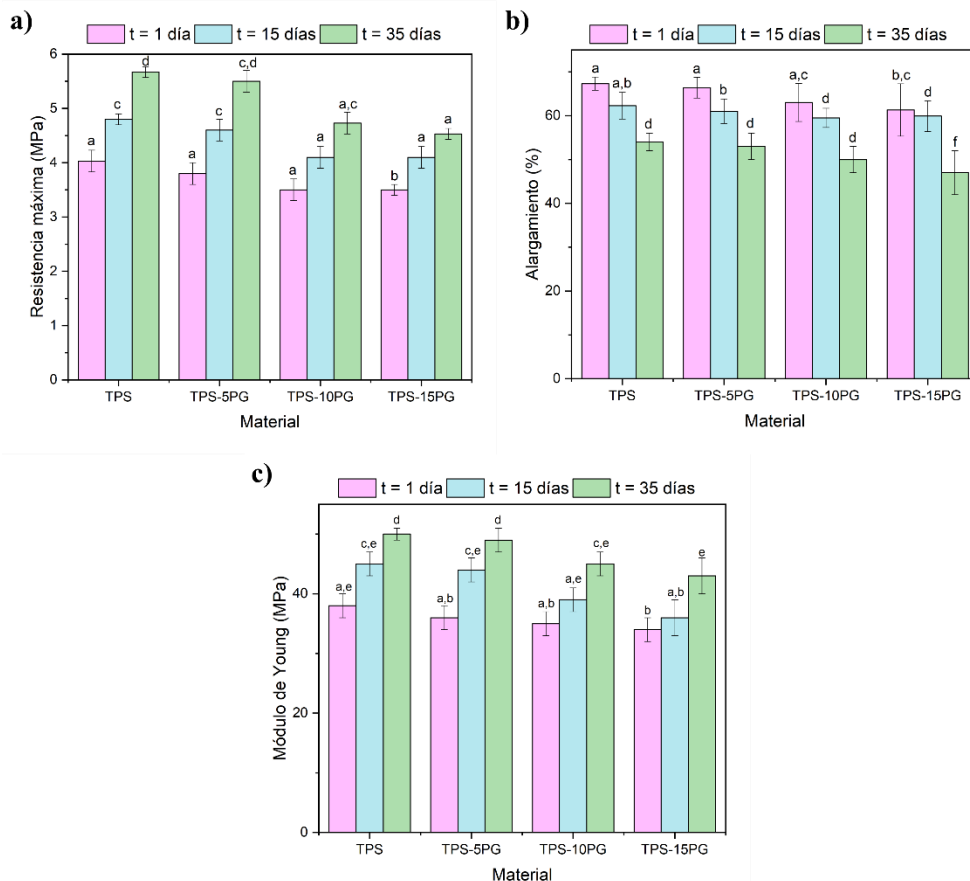


Figura 38. Resultados ensayo de tracción: a) resistencia máxima, b) alargamiento y c) módulo de Young.

El día 1 el TPS presenta una resistencia a la tracción de 4,0 MPa, un alargamiento de rotura del 77,8% y un módulo de Young de 38,8 MPa. Al comparar

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

estos valores con los obtenidos por las muestras con presencia de PG no se observan diferencias significativas excepto en la muestra TPS-15PG, con la que se obtienen valores significativamente inferiores.

El almidón y el PG son compatibles debido a su similitud en la composición de polisacáridos y monosacáridos y gracias a la presencia de grupos hidroxilo [59]. Con lo que a un bajo contenido de PG, se obtiene una buena mezcla con el almidón, pero los monosacáridos del PG no son suficientes para afectar el comportamiento mecánico de la matriz de TPS. Sin embargo, si se aumenta la cantidad de PG en la matriz de TPS, como ocurre con el TPS-15PG, deja de obtenerse una mezcla miscible y el PG se comporta como carga. Esta carga provoca una baja transferencia de tensiones, reduciendo así los valores mecánicos obtenidos en la muestra TPS-15PG [60].

Se analizan las variaciones sufridas en los parámetros mecánicos con el paso de los días y se observa que la resistencia a la tracción de TPS aumentó en un 18%, TPS-5PG aumentó en un 20% y TPS-15PG aumentó en un 36%. Por el contrario, TPS-10PG no cambió significativamente la resistencia a la tracción. El alargamiento de rotura disminuyó un 7% en TPS, un 9% en TPS-5PG y TPS-10PG, y un 14% en TPS-15PG. El día 35, la resistencia a la tracción aumentó un 36% en TPS, un 33% en TPS-5PG y un 43% en TPS-15PG con respecto al día 1. Mientras tanto, la resistencia a la tracción de TPS-10PG aumentó un 20% con respecto al día 1 pero no cambió significativamente con respecto al día 15. Además, el alargamiento a la rotura disminuyó en todas las muestras entre un 20 a 26%. Finalmente, el módulo de Young aumentó gradualmente; sin embargo, TPS-10PG mostró el incremento más lento en el módulo de Young en comparación con las otras formulaciones.

En resumen, la estructura del TPS se endurece progresivamente con el paso de los días por la recristalización que sufre la estructura del TPS, esto es debido a la retrogradación [61], [62]. Además, la baja adición de PG (en 5 phr) no produce cambios significativos en las propiedades mecánicas ni el primer día ni con el paso del tiempo, en cambio, una mayor adición (15 phr) reduce sus propiedades desde el primer día. Con una adición intermedia de PG (10 phr) se obtienen propiedades similares en el día 1 y se modifican menos con el paso del tiempo, por lo que la muestra TPS-10PG retrasa el endurecimiento de la estructura.

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

Ensayo de dureza

Los resultados del ensayo de dureza se observan en la **Figura 39** realizados únicamente en el día 1, donde se muestra que con la adición del PG se obtiene una leve disminución la dureza del material. El descenso en la dureza obtenida es tan solo de un 15% entre la muestra sin PG (TPS) y la muestra con mayor contenido en PG (TPS-15PG).

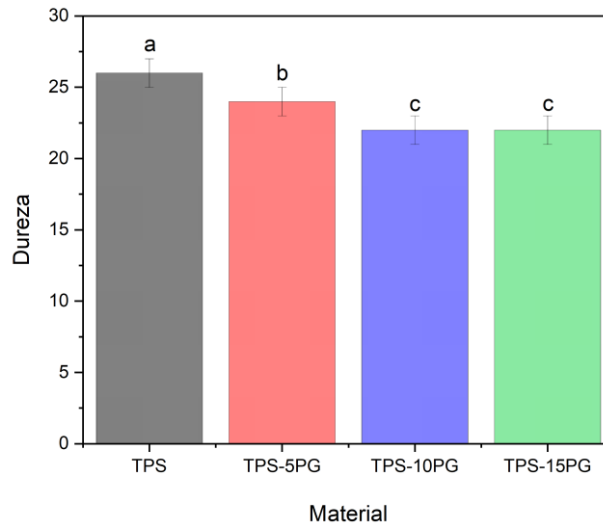


Figura 39. Resultados ensayo de dureza.

CARACTERIZACIÓN TÉRMICA.

Ensayo DSC

Las transiciones térmicas de un material se analizan realizando un ciclo térmico de calentamiento, seguido de un enfriamiento y finalmente un segundo calentamiento para poder eliminar así la historia térmica del material. El segundo calentamiento de las muestras se observa en la **Figura 40**, mostrándose el comportamiento desde los 30°C hasta los 220 °C. En la muestra del TPS se aumentó el rango de estudio ya que no se observó ninguna transición térmica en este rango de temperaturas, según bibliografía las transiciones térmicas de este material se encuentran alrededor de los 25°C y su inflexión es generalmente muy pequeña por lo que es posible que con este equipo no se observe la T_g, sería más adecuado un ensayo como el DMTA [63]. Con la adición de PG al TPS la situación es la misma, no hay transiciones térmicas en el rango estudiado debido a la sensibilidad del equipo.

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

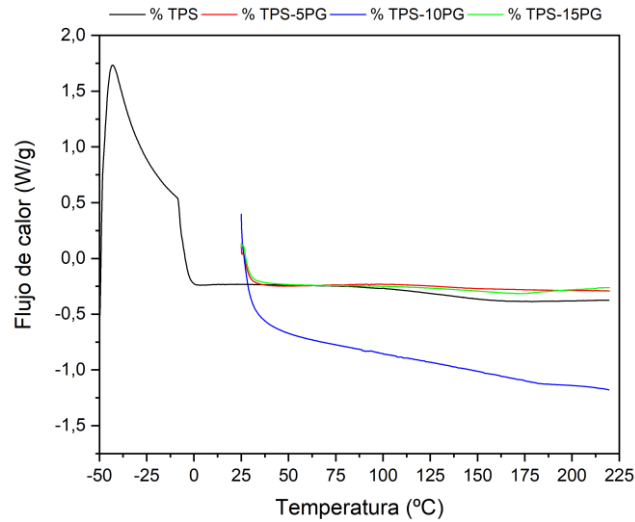


Figura 40. Resultados ensayo de DSC.

Ensayo TGA

En la **Figura 41** se representa mediante líneas el porcentaje de pérdida de masa con el aumento de la temperatura de las muestras y su primera derivada con puntos, el pico de esta derivada muestra la temperatura de máxima velocidad de degradación. A simple vista no se observa gran diferencia sobre la estabilidad térmica del TPS con la mezcla TPS-PG.

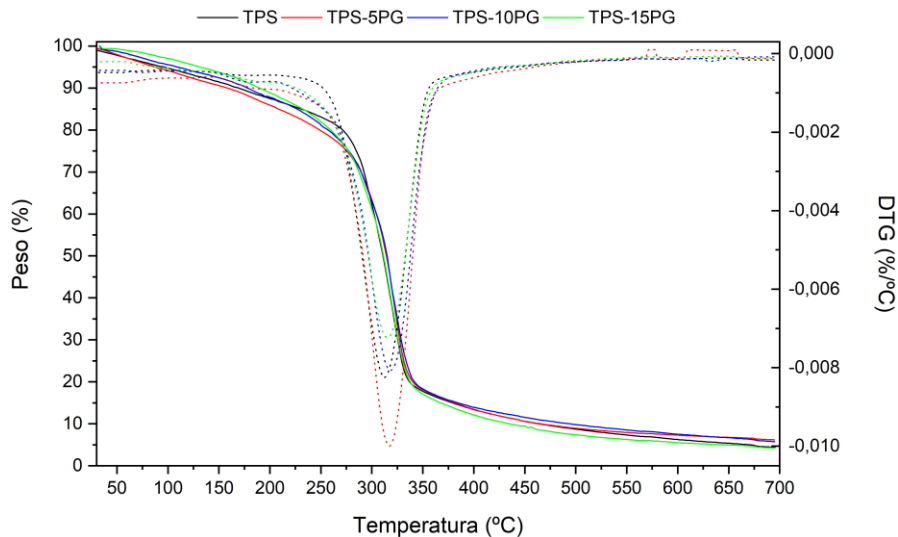


Figura 41. Resultados ensayo de TGA.

Las temperaturas en las que las muestras pierden el 5% de su masa inicial se muestran en la **Tabla 3**. Si analizamos su 5% de pérdida de masa se observa que se

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

produce a menor temperatura en el TPS-5PG (10%) y la muestra TPS-15PG se produce a una temperatura mayor (20%), respecto al TPS.

Tabla 3. Resultados ensayo TGA.

Muestra	T 5% (°C)
TPS	95,19
TPS-5PG	86,02
TPS-10PG	108,94
TPS-15PG	131,22

Sobre la temperatura de máxima velocidad de degradación se observa que la derivada del TPS-5PG es más pronunciada que el resto, debido a que su pérdida de masa se produce más rápidamente, opuesto a lo ocurrido con la muestra TPS-15PG donde su derivada muestra un pico menos pronunciado lo que implica una pérdida más lenta, la temperatura a la que ocurre esta velocidad máxima de degradación es similar en todas las muestras analizadas, alrededor de los 315 °C. Este ensayo confirma que el TPS y el TPS-10PG presentan un comportamiento similar.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA.

Ensayo DRX

En la **Figura 42** se observan los difractogramas de rayos X del TPS y las mezclas de TPS-PG, estas muestran el comportamiento típico de los materiales semicristalinos. En trabajos anteriores se han obtenido difractogramas similares de TPS a partir de almidón de maíz [63].

En el TPS se observan sus picos característicos a $2\theta = 13,1^\circ$, $16,9^\circ$, $19,8^\circ$ y $22,2^\circ$. La estructura tipo A típica de los almidones a base de cereales se muestra en $2\theta = 16,9^\circ$ y $22,2^\circ$ [64], por otro lado, los picos de $2\theta = 16,9^\circ$ están relacionados con las interacciones entre el glicerol y la amilopectina del TPS durante el procesamiento termomecánico [64], [65]. Los picos en $2\theta = 13,1^\circ$ y $19,8^\circ$ están relacionados con las interacciones entre los enlaces de hidrógeno entre el glicerol y el almidón formando una estructura de tipo V_H , además la joroba a los 19° es característica del TPS [65], [66].

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

El porcentaje de cristalinidad del TPS es de 2,87%, relacionado con el almidón restante que queda sin plastificar y con la orientación paralela de las cadenas de almidón, lo que implica una recristalización del almidón [67]. Con la adición de PG a al TPS puro se obtiene una mayor cristalinidad y esta es mayor cuando más contenido de PG presentan las muestras. Este aumento es debido a la cristalinidad intrínseca de los polisacáridos del PG [68].

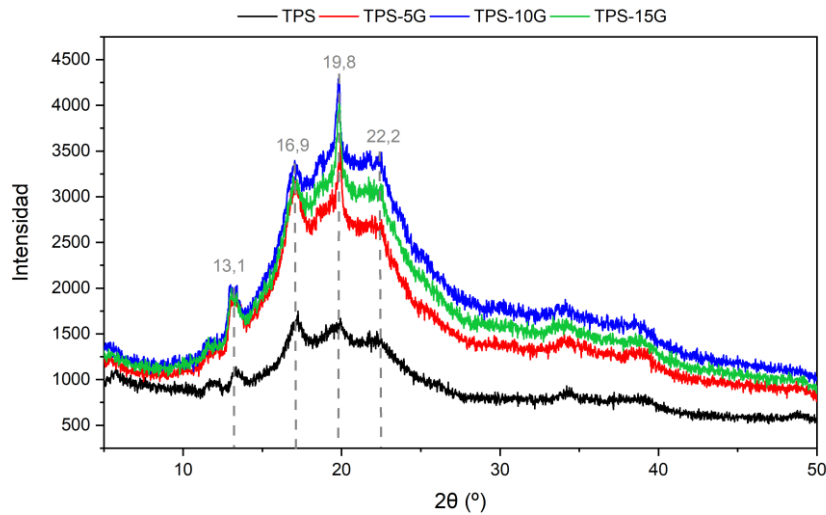


Figura 42. Resultados ensayo de DRX.

Ensayo de FTIR

En la **Figura 43** se observan los resultados de los espectros FTIR del TPS y de sus muestras con diferente contenido de PG. La línea de color negro que representa al TPS muestra las bandas de absorción típicas de los grupos funcionales de almidón y glicerol, los picos por encima de los 3270 cm^{-1} indican la vibración del enlace de hidrógeno y estiramiento del grupo OH. El enlace CH se observa a 2930 cm^{-1} , este pico indica la vibración de estiramiento asimétrica típica de este tipo de enlace. Los picos de absorción a 1651 cm^{-1} y 1150 cm^{-1} son producidos por la vibración de flexión OH y el estiramiento asimétrico de COC, respectivamente [69], [70], [71]. Finalmente, las vibraciones de estiramiento del CH se observan en las bandas a 2930 cm^{-1} y a 2886 cm^{-1} .

Es difícil determinar cambios en los espectros de TPS puro y los espectros con contenido en PG ya que ambos están compuestos de polisacáridos y presentan los mismos grupos característicos.

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

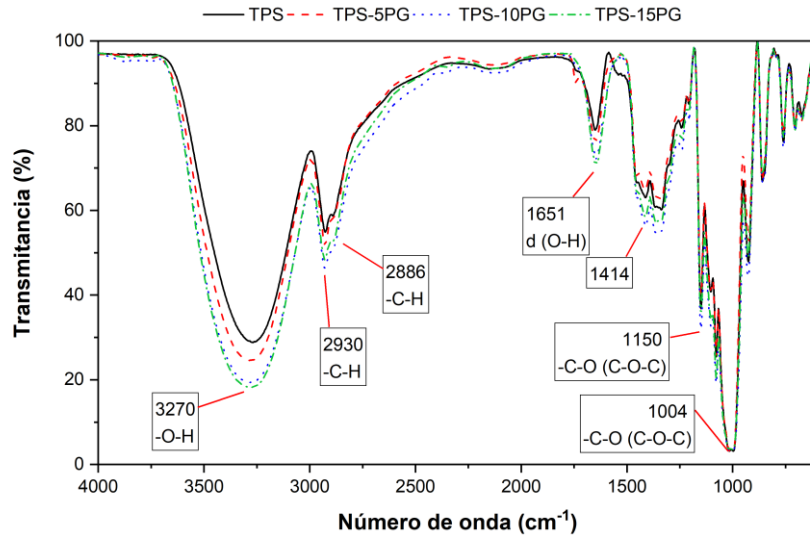


Figura 43. Resultados ensayo de FTIR.

CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA.

Ensayo FESEM

La superficie de las diferentes formulaciones se ha obtenido mediante microscopía electrónica de barrido (**Figura 44**). La superficie del TPS puro es lisa y homogénea, indicando una correcta plastificación del almidón con el glicerol y el agua. Esta superficie lisa es típica del TPS con un contenido de amilosa del 25 al 30% [72], [73]. El TPS con un bajo contenido en PG (5 y 10 phr) no mostró separación de fases, lo que indica una buena incorporación del PG al TPS.

En el TPS con mayor contenido en PG (15 phr) se observa una separación de fases debido a la rugosidad superficial, motivado por una baja miscibilidad entre TPS y PG a 15 phr. La separación de fases justifica la reducción de las propiedades a tracción, lo que indica que se excede el límite de miscibilidad. Anteriormente se ha observado este comportamiento en la mezcla de gomas naturales con TPS y otras matrices plásticas [74], [75], [76].

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

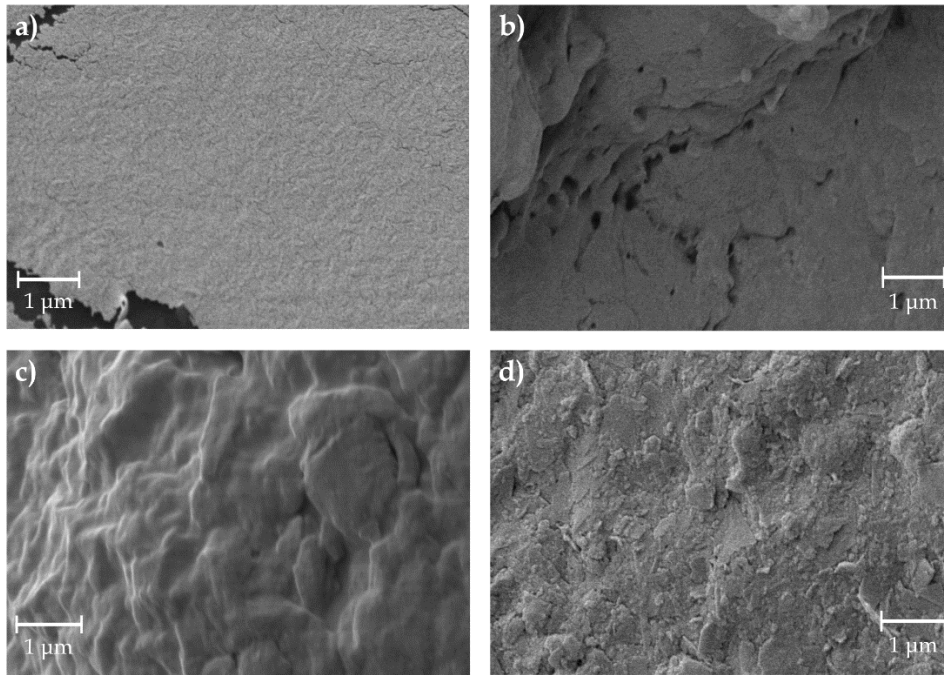


Figura 44. Resultados ensayo de FESEM: a) TPS, b) TPS-5PG, c) TPS-10PG y d) TPS-15PG.

Caracterización superficial

- Color

Se analizan las diferentes muestras cuya apariencia visual se observa en la Figura 45, todas las muestras presentan una apariencia homogénea lo que indica una correcta distribución del PG en el TPS. A pesar de que su incorporación oscurece la muestra.



Figura 45. Apariencia visual de las diferentes muestras.

Los parámetros de color en el espacio CIEL*a*b* se muestran en la **Tabla 4**. Las coordenadas de luminosidad L* indican que las muestras presentan una

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

luminosidad media, siendo las muestras con contenido en PG estadísticamente diferentes al TPS puro. La coordenada a^* (rojo - verde) negativa del TPS indica que predominan los tonos verdosos, pero cuando este valor tiende a 0 indica que pierde este tono y no presenta coloración dominante (como en el caso de TPS-5PG y TPS-15PG), sin embargo, la muestra de TPS-10PG presenta un tono rojizo. Por otro lado, la coordenada b^* indica la coloración azul - amarillo, presentado todas las muestras un tono amarillo. Con la adición del PG esta coordenada aumenta significativamente y la muestra que presenta un mayor amarillamiento es la TPS-10PG, confirmado a su vez por el índice de amarillamiento (YI 313).

Los cambios observados en las coordenadas CIEL* a^*b^* de las muestras sugieren que la coloración del TPS se vuelve rojiza y amarillenta con la adición de PG. Sin embargo, la baja miscibilidad del TPS-15PG, comentada anteriormente en el FESEM, puede afectar a la coloración de la muestra debida a esa rugosidad superficial que se observa en la **Figura 44**. Hace que refleje la luz de forma diferente en una superficie lisa como es la del TPS puro y una superficie rugosa como la del TPS-15PG.

Finalmente, se calcula la diferencia total de color (ΔE) con las coordenadas $L^*a^*b^*$ según la Ecuación 4. Esta diferencia de color presenta un valor elevado al incorporar PG al TPS siendo $\Delta E > 2$ [77], incluso en contenidos bajas adiciones de PG (5 phr).

Tabla 4. Resultados ensayo colorimetría.

	Código	L^*	a^*	b^*	YI 313	ΔE^*
1	TPS	$38,91 \pm 0,26^a$	$-1,54 \pm 0,05^a$	$5,05 \pm 0,05^a$	$17,53 \pm 0,08^a$	0^a
2	TPS-5PG	$42,96 \pm 0,20^b$	$0,08 \pm 0,28^b$	$8,18 \pm 0,71^b$	$29,03 \pm 2,38^b$	$5,37^b$
3	TPS-10PG	$51,80 \pm 1,34^c$	$1,77 \pm 0,39^c$	$11,87 \pm 1,32^c$	$37,35 \pm 3,33^c$	$14,95^c$
4	TPS-15PG	$43,56 \pm 1,04^b$	$-0,03 \pm 0,07^b$	$7,90 \pm 0,25^b$	$27,70 \pm 0,83^b$	$5,66^b$

^{a - c} Números diferentes muestran diferencias estadísticamente significativas entre las formulaciones ($p < 0,05$).

- Ángulo de contacto, cálculo de la energía superficial

El ángulo de contacto de un material con una gota de agua indica la hidrofiliidad o la hidrofobicidad del material. En la **Figura 46** se observan los resultados obtenidos al medir el ángulo de contacto con agua destilada, todos los materiales presentan un comportamiento hidrófilo ya que tienen un ángulo de contacto inferior a 65° [78]. Cabe destacar que la única muestra que difiere significativamente

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

del TPS puro es la del TPS-10PG, esta presenta un comportamiento menos hidrófilo que las otras muestras, teniendo un ángulo de contacto un 24% superior al TPS puro.

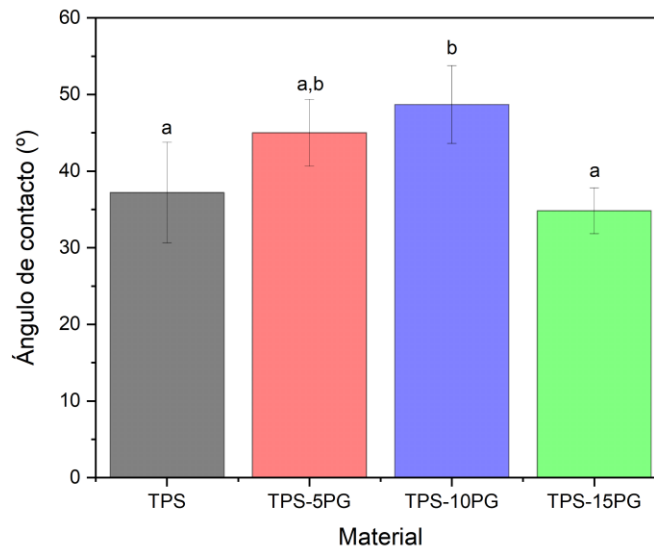


Figura 46. Resultados ángulo de contacto.

Como se indicó en metodología, con la medición del ángulo de contacto en diferentes líquidos se puede obtener la tensión superficial de las muestras, como se observa en la **Tabla 5**.

Tabla 5. Ángulos de contacto obtenidos con diferentes líquidos.

	TPS (°)	TPS-5PG (°)	TPS-10PG (°)	TPS-15PG (°)
θ_{Agua}	37,22	45,02	48,70	34,83
$\theta_{\text{Glicerina}}$	81,78	89,12	89,28	84,82
$\theta_{\text{Formamida}}$	42,43	66,07	68,43	55,63

Se pueden obtener diferentes puntos de una recta sustituyendo los valores de tensión superficial de los diferentes líquidos y sus ángulos de contacto en la Ecuación 2 (**Tabla 6, Tabla 7, Tabla 8 y Tabla 9**):

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

Tabla 6. Cálculo puntos de la recta TPS.

	$x = \frac{(\gamma_L^p)^{\frac{1}{2}}}{(\gamma_L^d)^{\frac{1}{2}}}$	$y = \frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2 (\gamma_L^d)^{\frac{1}{2}}}$
Agua	1,51	13,83
Glicerina	0,94	6,27
Formamida	0,70	8,07

Tabla 7. Cálculo puntos de la recta TPS-5PG.

	$x = \frac{(\gamma_L^p)^{\frac{1}{2}}}{(\gamma_L^d)^{\frac{1}{2}}}$	$y = \frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2 (\gamma_L^d)^{\frac{1}{2}}}$
Agua	1,51	13,14
Glicerina	0,94	5,57
Formamida	0,70	6,53

Tabla 8. Cálculo puntos de la recta TPS-10PG.

	$x = \frac{(\gamma_L^p)^{\frac{1}{2}}}{(\gamma_L^d)^{\frac{1}{2}}}$	$y = \frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2 (\gamma_L^d)^{\frac{1}{2}}}$
Agua	1,51	12,78
Glicerina	0,94	5,56
Formamida	0,70	6,35

Tabla 9. Cálculo puntos de la recta TPS-15PG.

	$x = \frac{(\gamma_L^p)^{\frac{1}{2}}}{(\gamma_L^d)^{\frac{1}{2}}}$	$y = \frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2 (\gamma_L^d)^{\frac{1}{2}}}$
Agua	1,51	14,01
Glicerina	0,94	5,98
Formamida	0,70	7,27

Con tres puntos se puede obtener una línea de tendencia y calcular su pendiente y su ordenada en el origen como se observa en la **Figura 47**:

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

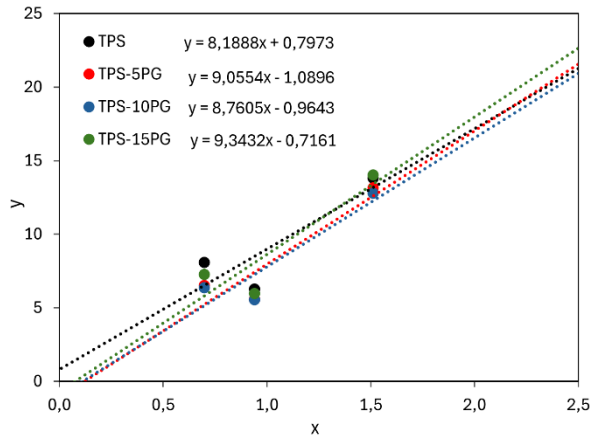


Figura 47. Cálculo de la tensión superficial.

Al linealizar la curva obtenida se consigue el componente polar y el componente dispersivo de la superficie de las diferentes muestras (Figura 48) y la suma de ambos es la tensión superficial.

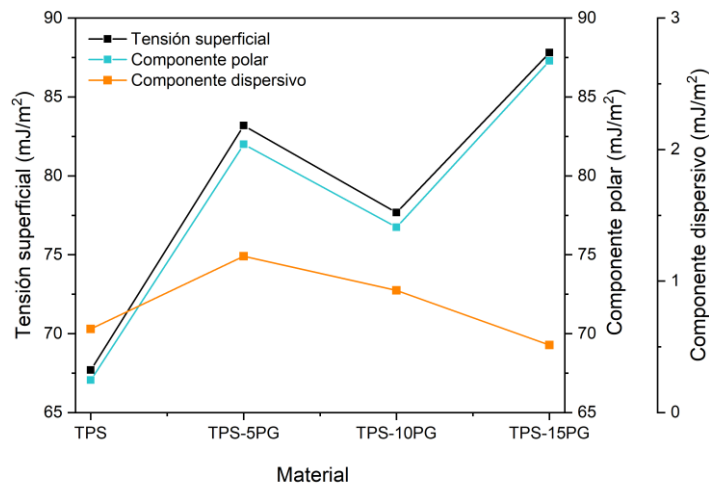


Figura 48. Resultados tensión superficial.

La tensión superficial de todas las muestras indica su afinidad por los solventes polares, confirmando la hidrofiliidad comentada anteriormente. Además, con la adición del PG se aumenta la tensión superficial del TPS puro, este aumento se produce en menor medida en la muestra TPS-10PG, siendo la muestra con contenido en PG menos hidrófila.

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

CARACTERIZACIÓN OTROS ENSAYOS.

Ensayo densidad

La **Tabla 10** muestra los resultados obtenidos en el ensayo de densidad, en ella se observa que no se aprecian diferencias estadísticamente significativas en las muestras. Por lo que la adición de PG al TPS no modifica significativamente su densidad.

Tabla 10. Resultados del ensayo de densidad.

	Muestra	Densidad (g/cm ³)
1	TPS	1,384 ± 0,0074 ^a
2	TPS-5PG	1,384 ± 0,0107 ^a
3	TPS-10PG	1,394 ± 0,0050 ^a
4	TPS-15PG	1,390 ± 0,0069 ^a

^{a-c} Números diferentes muestran diferencias estadísticamente significativas entre las formulaciones (p <0,05).

Ensayo solubilidad

La solubilidad de las muestras de la **Tabla 11** muestra como el TPS puro y el PG por separado presentan una solubilidad que no muestra diferencias significativas. En cambio, la interacción entre ambos compuestos aumenta la solubilidad del material final, siendo mayor cuanto más cantidad de PG presente la mezcla. Las muestras TPS-10PG y TPS-15G no presentan diferencias estadísticamente significativas (p < 0,05). Con la adición de 10 o 15 phr de PG, la solubilidad del TPS aumenta casi en un 8%.

Tabla 11. Resultados del ensayo de solubilidad.

	Muestra	Solubilidad (%)
1	PG	29,8 ± 1,2 ^a
2	TPS	28,9 ± 1,0 ^a
3	TPS-5PG	31,7 ± 0,8 ^b
4	TPS-10PG	36,3 ± 1,2 ^c
5	TPS-15PG	36,8 ± 0,8 ^c

^{a-c} Números diferentes muestran diferencias estadísticamente significativas entre las formulaciones (p <0,05).

Ensayo absorción de agua

El ensayo de absorción de agua tuvo una duración de 30 segundos, al ser un tiempo tan corto podría existir error en la toma de los datos. Se tuvo que realizar en este tiempo debido a que a partir de ese momento las muestras comenzaban a

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

fragmentarse, como se ha comentado anteriormente, se trata de muestras que presentan afinidad por el agua (**Figura 49**).

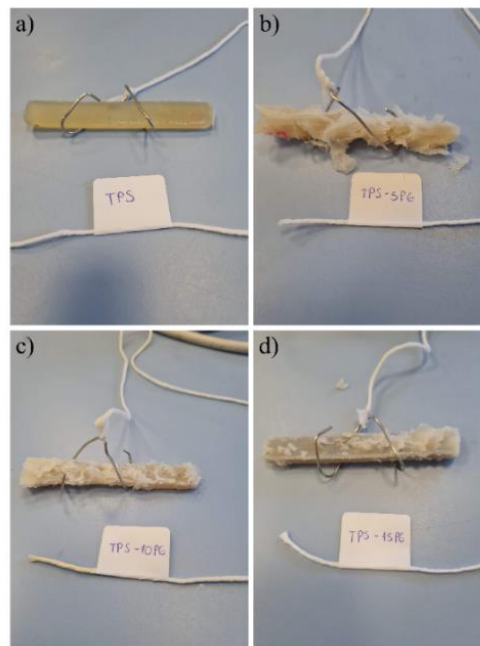


Figura 49. Muestras después del ensayo de absorción de agua.

El comportamiento durante los primeros segundos en contacto (**Figura 50**) muestra como al añadirle PG al TPS se aumenta el porcentaje de absorción en comparación con el TPS puro, debido a la mayor solubilidad de las muestras de TPS-PG. Este aumento se ve más pronunciado en un primer instante en la muestra TPS-5PG debido a los espacios entre la matriz y la carga, que son ocupados por el agua. Con el paso de los segundos la muestra más estable es la de TPS-10PG, muestra más cargada y con mayor solubilidad que la anterior. Esta presenta un comportamiento más similar al TPS puro. La muestra TPS-15PG presenta un menor rendimiento debido a su baja miscibilidad entre el TPS y el PG, aunque a los 30 segundos la absorción de todas las muestras se ve afectada por la fragmentación del material. Con lo que el PG mejora la absorción de agua del TPS, debido a su mayor solubilidad en comparación con el TPS.

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

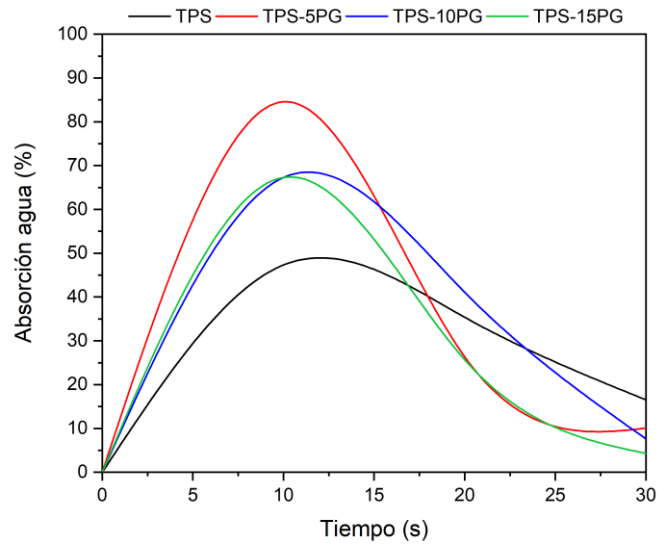


Figura 50. Resultados ensayo de absorción de agua.

Ensayo biodegradabilidad

Los materiales con base de TPS son conocidos por su buena compostabilidad [79], por ello se realiza el ensayo de desintegración en condiciones de compostaje a escala laboratorio. Con este ensayo se puede analizar el comportamiento de las muestras con la adición del PG sobre el TPS. La evolución de las muestras con el paso de los días se observa en la **Figura 51**.

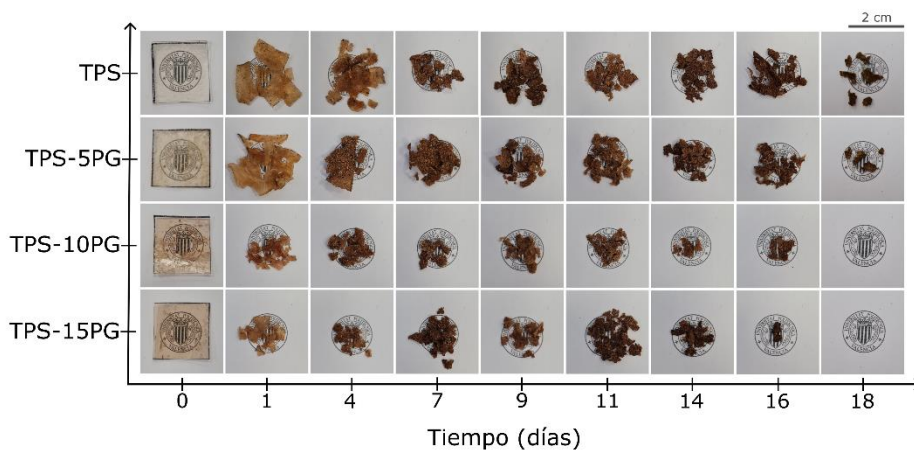


Figura 51. Evolución muestras en condiciones de compostaje.

Las muestras antes de introducirlas en el reactor de compostaje son transparentes y se encuentran en un único trozo (día 0). Con tan solo un día dentro del reactor se vuelven más opacas y de color marrón, además de fragmentarse en varios trozos (día 1). Estos síntomas muestran el inicio de la degradación hidrolítica y la

III. DESARROLLO DEL PROYECTO

formación de compuestos de bajo peso molecular. Esta degradación se produce debido a grupos hidroxilo o polares en el biopolímero [80]. En estudios previos ya se informó del rápido inicio de degradación del TPS con almidón de maíz [63]. A partir del día 4 la pérdida de masa va aumentando, el día 7 se observa un oscurecimiento debido posiblemente al crecimiento microbiano [81] hasta el día 18 donde prácticamente ya no hay muestras. El porcentaje de desintegración de las muestras evaluado en términos de pérdida de masa en función del tiempo de incubación se muestra en la **Figura 52**.

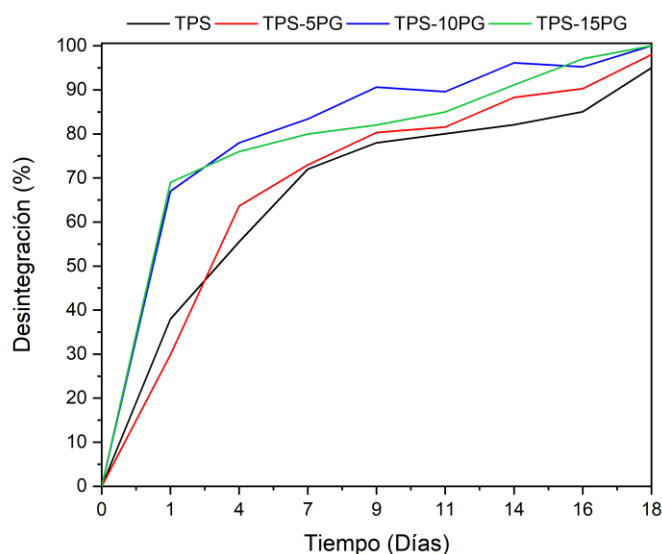


Figura 52. Resultados ensayo de desintegración en condiciones de compostaje.

Como se ha comentado anteriormente, ya en el primer día de incubación se obtienen resultados de desintegración, la muestra TPS-5PG presenta un 38% de pérdida de peso y las muestras TPS-10PG y TPS-15PG presentan un 70%. En el día 7 las muestras de TPS y TPS-5PG perdieron el 70% de su peso y TPS-10PG y TPS-15PG perdieron el 80%. El día 16 las muestras TPS-10PG y TPS-15PG se desintegraron alcanzando el 95% y el 97% de pérdida de peso respectivamente. Las muestras TPS y TPS-5PG se desintegraron el día 18 alcanzando valores de 95-98%.

La apariencia visual de las muestras con mayor contenido en PG (10 y 15 phr) muestran una mayor desintegración en el periodo de incubación más temprano en comparación con el TPS, esto es debido a una reacción hidrolítica más rápida en las muestras que presentan mayor afinidad por el agua. Los resultados de desintegración están en concordancia los obtenidos en el ensayo de absorción y solubilidad al agua.

IV. CONCLUSIONES

IV. CONCLUSIONES

IV.1. CONCLUSIONES

Se ha conseguido desarrollar un nuevo bioplástico que mejora ciertas propiedades del almidón termoplástico con la adición del peach gum, revalorizando así un flujo de residuos obtenidos de origen vegetal.

Este objetivo se ha cumplido mediante el uso del peach gum, previamente extraído, como aditivo sostenible en el almidón termoplástico. Una vez incorporado el peach gum, se ha conseguido extruir e inyectar las muestras para su posterior caracterización y análisis de los resultados.

En el análisis de estos resultados se observó como el TPS puro y la mezcla TPS-PG en el ensayo de tracción presentaron una variación de las propiedades mecánicas con el tiempo donde mostraban que se endurecían los materiales. Con la incorporación de una baja cantidad de peach gum sus propiedades no mostraron diferencias significativas, en cambio, en la muestra TPS-15PG se observó una disminución tanto de su resistencia máxima como de su alargamiento. También se observó que a mayor contenido de peach gum, menor era la dureza de las muestras.

En el ensayo térmico TGA se observó como la muestra que presentaba un comportamiento más similar al TPS puro era la TPS-10PG, ya que un menor contenido de peach gum redujo la temperatura en un 10% a la que la muestra perdía el 5% de su peso inicial, y un mayor contenido (15 phr) aumentaba la temperatura en un 20% de pérdida del 5% del peso inicial.

El ensayo de FESEM confirmó una buena plastificación del almidón y una correcta miscibilidad a bajas proporciones (5 y 10 phr), en cambio la muestra TPS-15PG mostró una baja miscibilidad del peach gum en el TPS debido a una separación de fases.

Esta correcta dispersión se observó a su vez en el ensayo de color, donde todas las muestras presentaban un color homogéneo, además, cuando se aumentaba el contenido de peach gum las muestras se volvían rojizas y amarillentas.

Todas las muestras presentan un comportamiento hidrófilo debido a su bajo ángulo de contacto con el agua, además, se confirma con su elevada afinidad por

IV. CONCLUSIONES

disolventes polares en el cálculo de la tensión superficial, siendo mayor su afinidad a mayor contenido de peach gum y en su ensayo de solubilidad, donde aumenta el porcentaje de solubilidad con el agua cuando se aumenta el contenido de peach gum.

Por último, se conocía que el TPS es biodegradable y se analizó su biodegradabilidad con la mezcla TPS-PG. Se concluyó que el peach gum aceleraba la biodegradabilidad de las muestras disminuyendo su tiempo de 18 días en el TPS, a los 16 días en el TPS-15PG.

Analizando todos los resultados, el peach gum es un aditivo que mejora algunas propiedades del TPS debido a su aumento en su solubilidad con el agua, pero disminuye otras propiedades. Se ha demostrado que un elevado contenido de peach gum en el TPS (15 phr) disminuye sus propiedades mecánicas debido a su baja miscibilidad, y que un bajo contenido de adición (5 phr) no muestra diferencias significativas en muchas de las propiedades analizadas. Es la muestra TPS-10PG la que presenta una buena solubilidad en el FESEM y es similar al TPS en DSC, FTIR, DRX, TGA y densidad. Además, en los resultados del ensayo de tracción, retrasa el endurecimiento de la muestra y es más soluble que el TPS puro, por lo que aumenta su biodegradabilidad.

V. APÉNDICES

V.1. REFERENCIAS

- «Plásticos: datos de interés 2023,» [En línea]. Available:
- 1] <https://plasticseurope.org/es/wp-content/uploads/sites/4/2023/10/Plastics-the-fast-Facts-2023.pdf>.
- D. Rahardiyana, E. M. Moko, J. S. Tan y C. K. Lee, «El bioplástico de almidón termoplástico (TPS), la solución ecológica para los envases alimentarios de plástico de petróleo de un solo uso. Una revisión,» *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 168, n° 18790909, 8 2023.
- J. Boucher y G. Billard, «Los retos de medir la contaminación por plásticos,» *Reinventing Plastics*, n° 19, pp. 68-75, 2019.
- G. Phadke y D. Rawtani, «Los bioplásticos como componentes poliméricos: El camino hacia un medio ambiente más limpio y ecológico,» *European Polymer Journal*, vol. 199, 11 2023.
- «UNE-EN 15343. Plásticos reciclados». 2008.
- 5]
- «Prime Biopolymers,» 26 Mayo 2022. [En línea]. Available:
- 6] <https://primebiopol.com/los-3-tipos-de-bioplastico-que-debes-conocer/>. [Último acceso: Mayo 2024].
- E. Bioplastics, «Evolución del mercado de los bioplásticos 2023,» 2022. [En línea]. Available: <https://www.european-bioplastics.org/market/>.
- 7]
- P. Agents, «Materiales plásticos - PBS,» [En línea]. Available:
- 8] <https://plasticagents.com/materiales-plasticos/pbs/>.
- M. Liu, M. Arshadi, F. Javi, P. Lawrence, S. M. Davachi y A. Abbaspourrad, «Preparación ecológica y sencilla de bioplásticos hidrófobos a partir de residuos de té,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 276, 12 2020.
- 9]
- J. Brizga, K. Hubacek y K. Feng, «Los efectos secundarios no deseados de

10] los bioplásticos: Huellas de carbono, tierra y agua,» *One Earth*, vol. 3, n° 1, pp. 45-53, 7 2020.

J. Boonniteewanich, S. Pitivut, S. Tongjoy, S. Lapnonkawow y S.
11] Suttiruengwong, «Evaluación de la huella de carbono de la paja bioplástica en comparación con los productos de paja derivados del petróleo,» *Energy Procedia*, vol. 56, n° C, pp. 518-524, 2014.

A. Juan-Polo, C. Pavon, H. de la Rosa-Ramírez y J. López-Martínez, «Uso
12] de goma de melocotón cruda como aditivo sostenible para el desarrollo de películas termoplásticas de almidón sensibles al agua y biodegradables,» *Polymers*, vol. 15, n° 16, 8 2023.

A. Surendren, A. K. Mohanty, Q. Liu y M. Misra, «Una revisión de los
13] almidones termoplásticos biodegradables, sus mezclas y compuestos: desarrollos recientes y oportunidades para alternativas de envases de plástico de un solo uso.,» *Green Chemistry*, vol. 19, n° 11, 2022.

T. Rahmadi Putri, A. Adhitasari, V. Paramita, M. Endy Yulianto y H. Dwi
14] Ariyanto, «Efecto de diferentes almidones en las características del film comestible como envase funcional en carne fresca o productos cárnicos: Una revisión,» *Materials Today: Proceedings*, vol. 87, pp. 192-199, 2023.

M. Zhou, C. Kimbeng, S. Edme, A. Hale, R. Viator y G. Eggleston,
15] «Sostenibilidad de bajas concentraciones de almidón en la caña de azúcar mediante amilasa optimizada a corto plazo y estrategias de mejoramiento a largo plazo,» *ACS Symposium Series*, vol. 1058, pp. 229-250, 12 2010.

P. Brain Wilfer, G. Giridaran, J. Jeya Jeevahan, G. Britto Joseph, G. Senthil
16] Kumar y N. J. Thykattuserry, «Efecto del tipo de almidón en las propiedades de las películas comestibles a base de almidón nativo,» *Materials Today: Proceedings*, vol. 44, pp. 3903-3907, 1 2021.

E. J.-G. S. E.-L. O. L. R.-R. L. A. B.-P. Edith Agama-Acevedo*,
17] «Características del almidón de maíz y relación con las enzimas de su biosíntesis,» *Agrociencia*, vol. 47, n° 1, 2012.

- S. Remya, G. K. Sivaraman, T. C. Joseph, E. Parmar, K. R. Sreelakshmi, C.
- 18] O. Mohan y C. N. Ravishankar, «Influencia del recubrimiento comestible bioactivo a base de almidón de maíz que contiene ácido fumárico sobre la calidad lipídica y la vida útil microbiana de filetes de pez pomfret plateado almacenados a 4 °C,» *Journal of Food Science and Technology*, vol. 59, n° 9, pp. 3387-3398, 9 2022.
- M. Hernández-medina, J. Gabriel TORRUCO-UCO, L. Chel-guerrero y D.
- 19] Betancur-ancona, «Caracterización fisicoquímica de almidones de tubérculos cultivados en Yucatán, México,» *Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas*, vol. 28, n° 3, p. 718, 2008.
- C. Valencia-Sullca, L. Atarés, M. Vargas y A. Chiralt, «Propiedades físicas y
- 20] antimicrobianas de las películas de almidón de mandioca y quitosano moldeadas por compresión para la conservación de la carne,» *Food and Bioprocess Technology*, vol. 11, n° 7, pp. 1339-1349, 7 2018.
- H. X. H. XingFeng, Modificación de la estructura y morfología de los
- 21] gránulos de fécula de patata en planta mediante la expresión de proteínas de fusión de dominios de unión a fécula., Wageningen, Netherlands, 2011.
- P. P. J. B. G. C. E. S. C. S. M. B. S. P. S. Q. V. V. Rahul Thakur, «Efecto de la
- 22] fisiología del almidón, la gelatinización y la retrogradación en los atributos de la película de almidón de arroz- ι -carragenano,» *Biosynthesis Nutrition Biomedical*, 2017.
- R. Thakur, B. Saberi, P. Pristijono, J. Golding, C. Stathopoulos, C. Scarlett,
- 23] M. Bowyer y Q. Vuong, «Caracterización de una película comestible biodegradable de almidón de arroz y ι -carragenano. Efecto del ácido esteárico en las propiedades del film.,» *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 93, pp. 952-960, 12 2016.
- J. Komatatitaya, «Características del plástico LLDPE relleno de almidón
- 24] procesado a partir de residuos plásticos,» *Journal of the Chinese Institute of Engineers*, vol. 35, n° 1, pp. 45-50, 2012.
- F. Xie, P. Luckman, J. Milne, L. McDonald, C. Young, C. Y. Tu, T. Di

- 25] Pasquale, R. Faveere y P. J. Halley, «Almidón termoplástico: Desarrollo actual y tendencias futuras,» *Journal of Renewable Materials*, vol. 2, n° 2, pp. 95-106, 5 2014.
- H. Liu, F. Xie, L. Yu, L. Chen y L. Li, «Tratamiento térmico de polímeros a base de almidón,» *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 34, n° 12, pp. 1348-1368, 12 2009.
- 26] S. P. Bangar, W. S. Whiteside, A. O. Ashogbon y M. Kumar, «Avances recientes en almidones termoplásticos para el envasado de alimentos: Una revisión,» *Food Packaging and Shelf Life*, vol. 30, 12 2021.
- 27] Z. Cai, D. Čadek, P. Šmejkalová, A. Kadeřábková, M. Nová y A. Kuta, «Modificación de las propiedades de los materiales termoplásticos de almidón: Combinación de fécula de patata con caucho natural y caucho natural epoxidado,» *Materials Today Communications*, vol. 26, 3 2021.
- 28] M. Lackner, F. Ivanič, M. Kováčová y I. Chodák, «Propiedades mecánicas y estructura de mezclas de poli(butilen-adipato-co-tereftalato) (PBAT) con almidón termoplástico (TPS),» *International Journal of Biobased Plastics*, vol. 3, n° 1, pp. 126-138, 1 2021.
- 29] J. R. Rodríguez-Núñez y A. Domínguez-López, «Evaluación de las propiedades fisicoquímicas y antifúngicas de biocomposites de ácido poliláctico-almidón termoplástico-quitosán,» *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 56, n° 1, pp. 44-54, 2017.
- 30] M. Ghozali, «Efecto del óxido metálico como agente antibacteriano en las propiedades de los biocompuestos termoplásticos de almidón/óxido metálico,» *Polymer-Plastics Technology and Materials*, vol. 59, n° 12, pp. 1317-1325, 2020.
- 31] A. d. S. M. d. Freitas, «Nanocompuestos termoplásticos de almidón: fuentes, producción y aplicaciones - una revisión,» *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, vol. 33, n° 7, pp. 900-945, 2022.
- 32] M. Polímeros, «Almidón termoplástico - TPS,» 02 2024. [En línea].
- 33] Available: <https://www.mexpolimeros.com/tps.html>.

- U. Sonchaeng, P. Wongphan, W. Pan-utai, Y. Paopun, W. Kansandee, P.
- 34] Satmalee, M. Tamtin, P. Kosawatpat y N. Harnkarnsujarit, «Preparación y caracterización de nuevas películas de algas verdes a partir de *Ulva rigida*,» *Polymers*, vol. 15, n° 16, 8 2023.
- F. F. Gondim, J. G. P. Rodrigues, V. O. Aguiar, M. de Fátima Vieira
- 35] Marques y S. N. Monteiro, «Bicomposites de Celulosa Aislada de Subproductos del Procesado del Café e Incorporación en Matriz de Poli(Butileno Adipato-Co-Tereftalato) (PBAT): Una visión general,» *Polymers*, vol. 16, n° 3, 2 2024.
- T. Vu, P. Nikaeen, W. Chirdon, A. Khattab y D. Depan, «Mejora del
- 36] comportamiento a la intemperie del poli(ácido láctico) mediante la adición de nanotubos de carbono: Análisis térmico, microestructural y nanomecánico,» *Biomimetics*, vol. 5, n° 4, pp. 1-15, 12 2020.
- C. C. Bastante, N. H. Silva, L. C. Cardoso, C. M. Serrano, E. J. Martínez de la
- 37] Ossa, C. S. Freire y C. Vilela, «Películas biobasadas de nanocelulosa y extracto de hoja de mango para el envasado activo de alimentos: Impregnación supercrítica frente a colada con disolvente,» *Food Hydrocolloids*, vol. 117, 8 2021.
- S. Foret, B. Mazian, V. Bekas, F. C. Martins, O. H. Campanella, P. Perré y P.
- 38] E. Augusto, «Biocompuestos termoplásticos de almidón reforzados con agramizas de cáñamo obtenidos por extrusión,» *Industrial Crops and Products*, vol. 206, 12 2023.
- D. S. Lai, A. F. Osman, S. A. Adnan, I. Ibrahim, M. N. Ahmad Salimi y M.
- 39] Jaafar@Mustapha, «Mecanismo de endurecimiento del nanobiocompuesto termoplástico de almidón con el híbrido de nanocelulosa nanobentonita.,» *Polymer*, vol. 274, 5 2023.
- S. Tanpichai, K. Thongdonson y A. Boonmahitthisud, «Mejora de las
- 40] propiedades mecánicas y de barrera al agua de películas termoplásticas de nanocompuestos de almidón mediante nanofibras de quitina: Recubrimiento biodegradable para prolongar la vida útil del plátano,» *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 26, pp. 5617-5625, 9 2023.

P. Jullanun y R. Yoksan, «Características morfológicas y propiedades de
41] biocompuestos de TPS/PLA/pulpa de mandioca,» *Polymer Testing*, vol. 88, 8 2020.

K. Bocz, B. Szolnoki, A. Marosi, T. Tábi, M. Wladyka-Przybylak y G.
42] Marosi, «Biocomposites de PLA/TPS reforzados con fibra de lino ignifugados con
un sistema de aditivos multifuncionales,» *Polymer Degradation and Stability*, vol.
106, pp. 63-73, 2014.

S. Zeng, J. Long, J. Sun, G. Wang y L. Zhou, «Revisión de los polisacáridos
43] de la goma de melocotón: Hidrólisis, estructura, propiedades y aplicaciones,»
Carbohydrate Polymers, vol. 279, 3 2022.

C. Wei, Y. Zhang, H. Zhang, J. Li, W. Tao, R. J. Linhardt, S. Chen y X. Ye,
44] «Propiedades fisicoquímicas y conformaciones de gomas de melocotón
hidrosolubles mediante distintos métodos de preparación,» *Food Hydrocolloids*, vol.
95, pp. 571-579, 10 2019.

F. F. Simas-Tosin, R. Wagner, E. M. Santos, G. L. Sasaki, P. A. Gorin y M.
45] Iacomini, «Polisacárido del exudado de la goma de nectarina: comparación con el
de la goma de melocotón,» *Carbohydrate Polymers*, vol. 76, nº 3, pp. 485-487, 4 2009.

F. F. Simas-Tosin, R. R. Barraza, C. L. Petkowicz, J. L. Silveira, G. L. Sasaki,
46] E. M. Santos, P. A. Gorin y M. Iacomini, «Características reológicas y estructurales
del exudado de goma de melocotonero,» *Food Hydrocolloids*, vol. 24, nº 5, pp. 486-
493, 2010.

J. Huang y L. Zhou, «Poliectrolito polisacárido de goma de melocotón:
47] Preparación, propiedades y aplicación en el autoensamblaje capa a capa,»
Carbohydrate Polymers, vol. 113, pp. 373-379, 11 2014.

X. C. Yao, Y. Cao y S. J. Wu, «Actividad antioxidante y antibacteriana de
48] oligosacáridos derivados de la goma de melocotón,» *International Journal of
Biological Macromolecules*, vol. 62, pp. 1-3, 2013.

Q. Wu, K. Jiang, Y. Wang, Y. Chen y D. Fan, «Adhesivo de polisacárido de
49] goma de melocotón reticulado mediante ácido cítrico para producir un compuesto

de fibra de madera totalmente biológico de alta resistencia,» *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 253, 12 2023.

I. Bonaduce, H. Brecolaki, M. P. Colombini, A. Lluveras, V. Restivo y E.
50] Ribechini, «Caracterización por cromatografía de gases-espectrometría de masas de gomas vegetales en muestras de obras de arte pintadas,» *Journal of Chromatography A*, vol. 1175, nº 2, pp. 275-282, 12 2007.

«ISO 527-2. Determinación de las propiedades en tracción». 2012.
51]

«ISO 20200. Determinación del grado de desintegración de materiales
52] plásticos bajo condiciones de compostaje simuladas en un ensayo de laboratorio». 2016.

«UNE-EN_ISO_11357. Determinación de la temperatura y de la entalpía de
53] fusión y de cristalización». 2018.

«UNE-ISO_247. Determinación del contenido en cenizas». 2022.
54]

«UNE EN ISO CIE 11664. Espacio cromático L*a*b* CIE 1976». 2020.
55]

«UNE EN 828. Determinación por medida del ángulo del ángulo de
56] contacto y de la tensión superficial crítica de la superficie sólida.». 2013.

M. Kumari, H. Mahajan, R. Joshi y M. Gupta, «Desarrollo y caracterización
57] estructural de películas comestibles para mejorar la calidad de la fruta,» *Food Packaging and Shelf Life*, vol. 12, pp. 42-50, 6 2017.

I. 62:2008, «Determinación de la absorción de agua,» NORMA
58] ESPAÑOLA, 2008.

Y. a. H. J. Zhang, «Plastificación de películas de almidón de guisante con
59] monosacáridos y polioles,» *Journal of Food Science*, vol. 71, pp. E253-E261, 2006.

D. S. Lai, S. A. Adnan, A. F. Osman, I. Ibrahim y H. Haq, «Propiedades

60] mecánicas de películas de biocompuestos termoplásticos de almidón con rellenos híbridos,» *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 2080, nº 1, 11 2021.

R. Hoover, «Composición, estructura molecular y propiedades físicoquímicas de los almidones de tubérculos y raíces: una revisión,» *Carbohydrate Polymers*, vol. 45, pp. 253-267, 2001.

M. Paridah, A. Moradbak, A. Mohamed, F. Owolabi, T. Abdulwahab, M. Asniza y A. Khalid, «Almidón termoplástico de SHP.,» *Elastómeros Termoplásticos*, 2016.

C. Pavon, M. Aldas, J. López-Martínez, J. Hernández-Fernández y M. Patricia Arrieta, «Películas a base de almidón termoplástico mezclado con derivados de resina de pino para el envasado de alimentos,» *Foods*, vol. 10, nº 6, 2021.

A. Ghanbari, T. Tabarsa, A. Ashori, A. Shakeri y M. Mashkour, «Preparación y caracterización de nanofibras termoplásticas de almidón y celulosa como nanocomposites ecológicos: Procesado por extrusión,» *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 112, pp. 442-447, 6 2018.

L. A. Toro-Márquez, D. Merino y T. J. Gutiérrez, «Películas bionanocompuestas preparadas a partir de almidón de maíz con y sin extracto de flor de Jamaica (*Hibiscus sabdariffa*),» *Food and Bioprocess Technology*, vol. 11, nº 11, pp. 1955-1973, 11 2018.

H. Angellier, S. Molina-Boisseau, P. Dole y A. Dufresne, «Nanocompuestos de almidón termoplástico y nanocristales de almidón de maíz ceroso,» *Biomacromolecules*, vol. 7, nº 2, pp. 531-539, 2 2006.

C. M. Müller, J. B. Laurindo y F. Yamashita, «Efecto del método de incorporación de nanoarcillas en las propiedades mecánicas y de barrera al vapor de agua de películas a base de almidón,» *Industrial Crops and Products*, vol. 33, nº 3, pp. 605-610, 5 2011.

L. Zhang, X. Kou, X. Huang, G. Li, J. Liu y J. Ye, «Goma de melocotón: Una

68] alternativa prometedora para retardar la maduración y la senescencia de los melocotones en poscosecha,» *Postharvest Biology and Technology*, vol. 161, 3 2020.

P. Kalita, A. B. Ahmed, S. Sen, L. Pachuau y M. Phukan, «Síntesis y
69] caracterización de almidón de arroz blando al citrato: Una nueva estrategia de producción de agente desintegrador para fármacos de diseño y almidón resistente,» *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 240, 6 2023.

R. Kizil, J. Irudayaraj y K. Seetharaman, «Caracterización de almidones
70] irradiados mediante espectroscopia FT-Raman y FTIR,» *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 50, nº 14, pp. 3912-3918, 7 2002.

M. Musa, M. Yoo, T. Kang, E. Kolawole, U. Ishiaku, M. Yakubu y D.
71] Whang, «Caracterización y propiedades termomecánicas del almidón termoplástico de patata,» *Eng. Technol.*, vol. 2, pp. 9-16, 2013.

M. Aldas, C. Pavon, J. López-Martínez y M. P. Arrieta, «Derivados de
72] resina de pino como aditivos sostenibles para mejorar las propiedades mecánicas y térmicas del almidón termoplástico moldeado por inyección,» *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 10, nº 7, 4 2020.

V. Sessini, M. P. Arrieta, J. M. Kenny y L. Peponi, «Elaboración de películas
73] comestibles a base de almidón gelatinizado nanoreforzado,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 132, pp. 157-168, 10 2016.

M. F. J. M. L. J. S. M. D. & A. M. P. Aldas, «Efecto de los derivados de
74] resina de pino sobre las propiedades estructurales, térmicas y mecánicas de bioplásticos tipo Mater-Bi,» *Journal of applied polymer science*, vol. 137, nº 48236, 2020.

H. A. M. F. J. M. L. J. & S. M. D. De La Rosa-Ramírez, «Modificación de
75] poli (ácido láctico) mediante la incorporación de goma colofonia y derivados de goma colofonia: Comportamiento mecánico e hidrofobicidad,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 44, nº 49346, p. 137, 2020.

C. Pavon, M. Aldas, J. López-Martínez y S. Ferrándiz, «Nuevos materiales

76] para impresión 3D basados en policaprolactona con goma colofonia y cera de abeja como aditivos,» *Polymers*, vol. 12, nº 2, 2 2020.

M. P. Arrieta, M. A. Peltzer, J. López, M. D. C. Garrigós, A. J. Valente y A. Jiménez, «Propiedades funcionales de películas activas antimicrobianas de caseinato sódico y cálcico que contienen carvacrol,» *Journal of Food Engineering*, vol. 121, nº 1, pp. 94-101, 2014.

E. A. Vogler, «Estructura y reactividad del agua en superficies de biomateriales.,» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 74, pp. 69-117, 1998.

V. Sessini, M. P. Arrieta, J. M. Raquez, P. Dubois, J. M. Kenny y L. Peponi, «Degradación térmica y de compostaje de mezclas de almidón termoplástico y EVA y sus nanocompuestos.,» Elsevier Ltd, 2019.

P. Sangwan, E. Petinakis y K. Dean, «Efectos de la formulación, estructura y procesamiento sobre la biodegradación de almidones,» de *Starch Polymers*, 2014, pp. 357-373.

R. L. Shogren, W. M. Doane, D. Garlotta, J. W. Lawton y J. L. Willett, «Biodegradación de barras compuestas de almidón-ácido poliláctico-poli(hidroxiéter-éter) en el suelo,» *Polymer Degradation and Stability*, nº 79, pp. 405-411, 2002.