



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

# *Valorización de los residuos procedentes de una producción vitivinícola*

---

**MEMORIA PRESENTADA POR:**

*Lucía Soler Fernández*

GRADO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**Tutor:** Rosa Vercher Pérez

**Primer cotutor:** Vicent Fombuena Borrás

**Convocatoria de defensa:** Julio 2017

## RESUMEN

Se pretende dar a un residuo vinícola un valor añadido de carácter ecológico y respetuoso con el medio ambiente, para ello tendremos como primer objetivo obtener un método adecuado, con el equipamiento disponible, de extracción y cuantificación de los compuestos polifenólicos que contienen este tipo de residuos producidos por una pequeña bodega de la zona, y que actualmente son tratados como residuos y en ocasiones fertilizantes.

De forma paralela se estudiará un aprovechamiento de los compuestos polifenólicos resultados de la extracción, mediante dos vías independientes como son:

- Industria cosmética, mediante la formulación de una crema antioxidante nutritiva.
- Aplicación de los compuesto polifenólicos en films biodegradables para el sector alimentario. Utilizando técnicas convencionales de procesado de films poliméricos se llevará a cabo la extrusión de un polímero biodegradable como es el Ácido Poliláctico (PLA) con los compuestos polifenólicos obtenidos a partir de los residuos vitivinícolas. La capacidad antioxidante aportada por los compuestos polifenólicos al film se evaluará mediante técnicas de análisis térmico como es la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Por último, se llevará a cabo un estudio sobre la viabilidad económica de las dos posibles vías de revalorización de compuestos de la industria vitivinícola.

## RESUM

Es pretén donar a un residu vinícola un valor afegit de caràcter ecològic i respectuós amb el medi ambient, per a això tindrem com a primer objectiu obtenir un mètode adequat, amb l'equipament disponible, d'extracció i quantificació dels compostos polifenòlics que contenen aquest tipus de residus produïts per un petit celler de la zona, i que actualment són tractats com a residus i en ocasions fertilitzants.

De forma paral·lela s'estudiarà un aprofitament dels compostos polifenòlics resultats de l'extracció, mitjançant dues vies independents com són:

- Indústria cosmètica, mitjançant la formulació d'una crema antioxidant nutritiva.
- Aplicació dels compost polifenòlics en films biodegradables per al sector alimentari. Utilitzant tècniques convencionals de processament de films polimèrics es durà a terme l'extrusió d'un polímer biodegradable com és el Àcid Polilàctic (PLA) amb els compostos polifenòlics obtinguts a partir dels residus vitivinícoles. La capacitat antioxidant aportada pels compostos polifenòlics al film s'avaluarà mitjançant tècniques d'anàlisi tèrmic com és la Calorimetria Diferencial de Rastreig (DSC).

Finalment, es durà a terme un estudi sobre la viabilitat econòmica de les dues possibles vies de revalorització de compostos de la indústria vitivinícola.

## **ABSTRACT**

It is intended to give a vineyard residue an added value of ecological character and respectful with the environment, for that we will have as a first objective to obtain a suitable method, with the available equipment, of extraction and quantification of the polyphenolic compounds that contain this type of residues produced by a small winery in the area, and are currently treated as waste and sometimes fertilizers.

In parallel, we will study the use of the polyphenolic compounds extraction results, through two independent pathways such as:

- Cosmetic industry, through the formulation of a nourishing antioxidant cream.
- Application of polyphenolic compounds in biodegradable films for the food sector. Using conventional techniques of processing of polymer films will be carried out the extrusion of a biodegradable polymer such as Polylactic Acid (PLA) with the polyphenolic compounds obtained from the wine residues. The antioxidant capacity contributed by the polyphenolic compounds to the film will be evaluated by thermal analysis techniques such as Differential Scanning Calorimetry (DSC).

Finally, a study will be carried out on the economic viability of the two possible ways of reevaluation of compounds of the wine industry.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>I. INTRODUCCIÓN</b> .....	7
<b>1. VALORIZACIÓN DEL BAGAZO</b> .....	8
<b>2. EL SECTOR INDUSTRIAL DE LA COSMÉTICA</b> .....	10
<b>3. LA COSMÉTICA NATURAL</b> .....	12
<b>4. COMPUESTOS FENÓLICOS DE INTERÉS</b> .....	14
4.1. Efectos del entorno.....	19
<b>5. LA UVA</b> .....	19
5.1. La uva en la cosmética .....	20
<b>6. MATERIALES POLIMÉRICOS</b> .....	22
6.1. Definición.....	22
6.2. Clasificación termo-mecánica. ....	22
6.3. Componentes de materiales compuestos. ....	23
6.4. Polímeros termoplásticos. ....	24
6.5. Polímeros de origen renovable. ....	24
6.5.1. Criterios de biodegradabilidad.....	26
6.6. Características de las estructuras poliméricas. ....	27
6.6.1. Procesos de degradación.....	27
6.6.2. Procesos de oxidación o fotooxidación. ....	29
6.6.2.1. Fase de iniciación: .....	30
6.6.2.2. Fase de propagación. ....	31
6.6.2.3. Etapa de terminación.....	32
6.7. Ácido Poliláctico (PLA). ....	36
6.7.1. Propiedades.....	37
6.7.2. Aplicaciones.....	39
<b>7. ANTIOXIDANTES</b> .....	40
7.1. Antioxidantes naturales en films para el sector de la alimentación.....	45
<b>II. OBJETIVOS</b> .....	48
<b>III. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	50
<b>1. RECOGIDA DE LA MUESTRA</b> .....	51
<b>2. METODOLOGÍA PARA LA EXTRACCIÓN DE POLIFENOLES</b> .....	52
2.1. Tipos de extracción .....	52
2.1.1. Extracción Soxhlet. ....	52
2.1.2. Ultrasonidos.....	52

2.1.3. Microondas. ....	53
2.2. Extracci3n utilizando diferentes disolventes y composiciones.....	54
<b>3. PURIFICACI3N</b> .....	55
3.1. Destilaci3n rotatoria .....	55
<b>4. ANÁLISIS CUANTITATIVO</b> .....	56
4.1. Espectrofotometría método Folin-Ciocalteau. ....	56
4.1.1 Fundamento te3rico. ....	56
4.2. Materiales y reactivos.....	57
4.3. Procedimiento experimental. ....	58
<b>5. FILMS</b> .....	62
5.1. Materiales.....	62
5.2. Procedimiento experimental. ....	63
5.2.1. Extrusora.....	63
5.2.2. Pelletizadora .....	64
5.2.3. Extrusi3n de film.....	65
5.3. T3cnicas experimentales. ....	67
5.3.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	67
5.3.2. Análisis termogravim3trico (TGA).....	68
5.3.3. Degradaci3n film de plástic3. ....	69
5.3.4. Colorimetría. ....	70
5.3.5. Ensayo de tracci3n.....	70
<b>6. CREMA HIDRATANTE</b> .....	72
6.1. Estudio de las aplicaciones para la industria cosmética.....	72
<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSI3N</b> .....	74
<b>1. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)</b> .....	75
1.1. DSC PLA sin aditivo. ....	75
1.2. DSC PLA 2% antioxidantes. ....	76
1.3. DSC PLA 5% antioxidantes. ....	77
1.4. DSC comparativo temperatura de degradaci3n. ....	78
<b>2. ANÁLISIS TERMOGRAVIM3TRICO (TGA)</b> . ....	79
2.1. TGA PLA sin aditivo.....	79
2.2. TGA PLA 2% antioxidantes. ....	80
2.3. TGA PLA 5% antioxidantes. ....	81
<b>3. COLORIMETRÍA</b> . ....	82

---

<b>4. ENSAYO DE TRACCIÓN.</b> .....	83
4.1. Ensayo de tracción PLA sin aditivos. ....	83
4.2. Ensayo de tracción PLA 2% antioxidantes.....	84
4.3. Ensayo de tracción PLA 5% antioxidantes.....	84
4.4. Evolución de la resistencia máxima. ....	85
4.5. Evolución del módulo elástico.....	86
4.6. Evolución del alargamiento.....	86
<b>5. DEGRADACIÓN POR COMPOSTAJE.</b> .....	87
<b>V. ESTUDIO ECONÓMICO</b> .....	88
<b>1. CREMA HIDRATANTE.</b> .....	91
<b>2. FILMS DE PLA.</b> .....	96
<b>VI. CONCLUSIONES</b> .....	99
<b>VII. ANEXOS</b> .....	101
<b>VIII. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	103
REFERENCIAS.....	104
<b>1. ÍNDICE DE FIGURAS.</b> .....	106
<b>2. ÍNDICE DE TABLAS.</b> .....	108

# I. INTRODUCCIÓN

## I. INTRODUCCIÓN

### 1. VALORIZACIÓN DEL BAGAZO

Las uvas son uno de los cultivos de frutas más cultivadas en todo el mundo y aproximadamente el 80% de la cosecha es utilizado por la industria de elaboración del vino. En Europa solamente, la producción de uva fue de 279 millones de hL de vino según datos de la Organización Internacional del Vino (OIV) en 2014.

Los residuos sólidos producidos después de la elaboración del vino podrían representar más del 18% de las uvas utilizadas (5 millones de toneladas en 2014), lo que lleva a un problema de gestión de residuos, tanto ecológico como económico [1].

Según la legislación general de residuos de la Unión Europea (Directiva 2006/12/EC), se tomarán las medidas necesarias para cerciorarse de que los residuos se recuperan o se disponen sin poner en peligro la salud humana y sin usar procesos o métodos que puedan dañar el medio ambiente.

El bagazo de uva o bien se envía a las destilerías para la obtención de etanol o se desecha como residuo natural, utilizado como abono o alimento para animales, pero la reutilización productiva de los residuos podría ofrecer beneficios económicos sustanciales. El mayor esfuerzo se dirige hacia una extensa valorización de estos residuos para obtener un alto valor co-productos, tales como remedios naturales para la salud, suplementos alimenticios, y nuevos ingredientes alimentarios nutrifuncional.

El bagazo procedente de la uva, está formado por diversos residuos orgánicos:

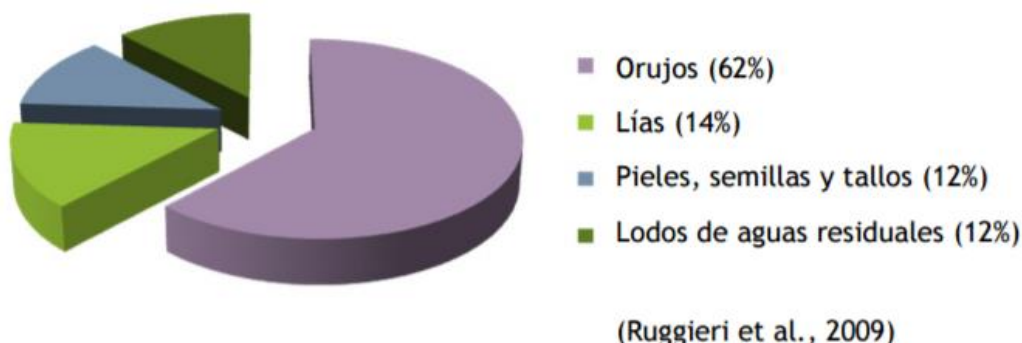


Figura 1. Bagazo procedente de la uva.

Del bagazo de uva puede servir para la extracción de petróleo, como antioxidante y preparación del agente antibacteriano, ya que contiene compuestos activos, tales como,



fibras dietéticas, polifenoles, antocianinas y flavonoles. El inconveniente es que la manipulación de este material es particularmente difícil. Concretamente, el bagazo constituye una fuente barata de compuestos fenólicos valiosos.

Los compuestos fenólicos incluyen principalmente antocianinas (por ejemplo, malvidina y peonidina), flavan-3-oles (por ejemplo, catequina y proantocianidinas), flavonoles (por ejemplo, la quercetina, miricetina), estilbenos y ácidos fenólicos [2].

En concreto, la piel de la uva es una fuente de antocianinas, pigmentos naturales con propiedades antioxidantes que actúan por inhibición de lípidos peroxidación lipídica y que también tienen actividades anti-mutagénica.

Las semillas de uva son conocidas por ser ricas en procianidinas, las cuales producen efectos cardioprotectores, la prevención de cataratas, efectos hipoglucemiantes, efectos anti-inflamatorios y la eficacia anti-cáncer.

Sin embargo, las bodegas producen una gran cantidad de residuos durante un período corto, por lo tanto, el tratamiento de la pulpa de uva en un corto período de tiempo se considera esencial. Su alta bioactividad, la susceptibilidad a la degradación enzimática (pectinasas), y la sensibilidad a la degradación térmica son demandantes de una conservación efectiva (por ejemplo, tratamiento de secado) y de un proceso de recuperación eficiente.

El secado es un método común de conservación, ya que inhibe el crecimiento de microorganismos y retrasa las reacciones químicas. El secado con aire caliente y el secado solar son los métodos más utilizados para la producción de alimentos secos y productos agrícolas debido a la baja inversión y costos de operación. Sin embargo, los compuestos fenólicos son sustancias sensibles al calor, por lo tanto, las temperaturas más bajas que 60 °C se consideran las adecuadas para el pretratamiento del bagazo con el fin de conservar sus compuestos bioactivos.

La recuperación de estos compuestos bioactivos se realiza comúnmente a través de un método de extracción. Los procedimientos de extracción más utilizados son: la agitación mecánica y la extracción Soxhlet. Estas técnicas presentan varios inconvenientes, tales como la pérdida de compuestos debido a la hidrólisis y la oxidación durante la extracción, así como, un largo tiempo de extracción y elevada contaminación del medio ambiente debido a los grandes volúmenes de disolvente orgánico utilizado. Por lo tanto, tienden a ser reemplazados por diversas técnicas de extracción novedosas: como la extracción asistida por ultrasonido (EAU) y la extracción asistida por microondas (MAE), que se centran en la disminución del uso de disolventes orgánicos. Otro procedimiento posible es la extracción supercrítica (EFS). En esta se usan fluidos supercríticos los cuales poseen una difusividad más alta y una tensión superficial, viscosidad y densidad menor que los líquidos orgánicos.

## 2. EL SECTOR INDUSTRIAL DE LA COSMÉTICA

La búsqueda de la belleza es una tendencia natural en el ser humano. Desde la más remota antigüedad, y siguiendo muy diferentes cánones, el hombre ha intentado modificar su aspecto para obtener una imagen más estética. Los hombres y mujeres han dedicado a lo largo de los siglos tanto tiempo al cuidado de su apariencia como al de su alimentación. Hablar de belleza significa forzosamente hablar de cosmética, de apariencia, de cuidado personal. Por este motivo, la cosmética, el cuidado y embellecimiento personal han estado presentes en el ser humano desde sus inicios. Todas las grandes civilizaciones han mostrado fuertes tendencias culturales en lo referente al cuidado personal, estando el uso de productos cosméticos relacionados en muchas ocasiones con una posición socioeconómica o con un ritual de carácter religioso o social. A lo largo de los siglos, los productos y la manera en que estos han sido utilizados han cambiado, pero sin lugar a dudas siguen estando muy presentes en el día de día de una gran mayoría de seres humanos [3].

En la actualidad el sector de perfumería y cosmética es un sector industrial y económico de primer nivel. El cuidado personal es uno de los grandes pilares del consumo, por lo que la defensa de los intereses de esta industria se convierte en una cuestión de responsabilidad social. Y la tendencia es claramente creciente.

Según datos de STANPA (Asociación Nacional de Perfumería y Cosmética), el mercado de la Perfumería y Cosmética factura en España cerca de los 7.000 millones de €/año (fuente sector) y exporta unos 2.400 millones de €/año [4].

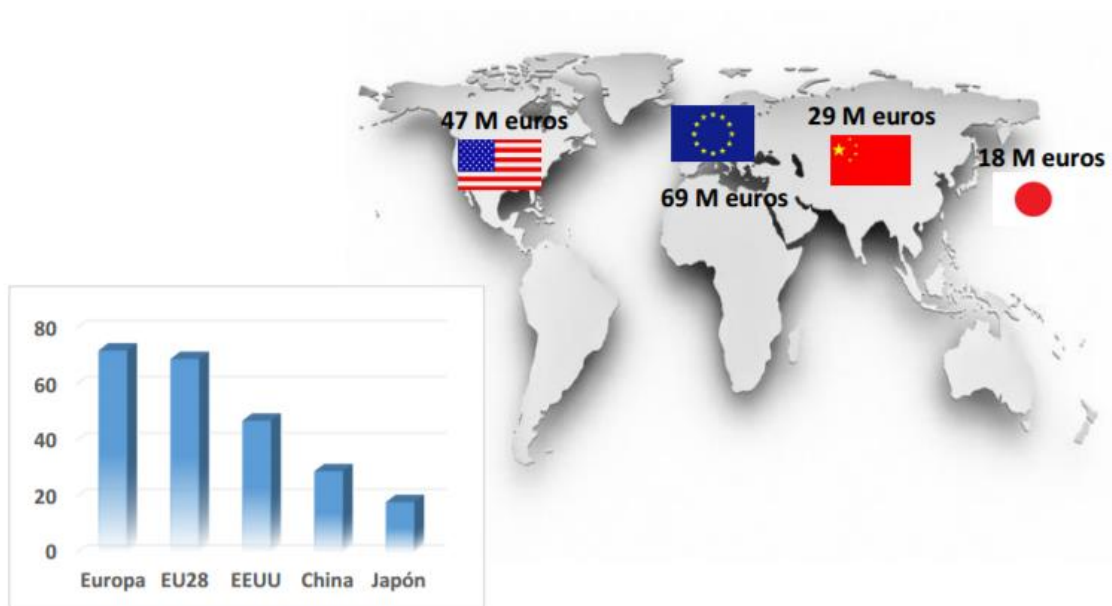


Figura 2. Valor comparativo en ventas de EU, EE.UU., Japón y China en el sector cosméticos, año 2013. Cifras en millones de euros.

Tras la visualización de la figura anterior queda constatado en cifras que el mercado europeo de perfumería y cosmética, es el más importante del mundo, ya que en la UE28 supone unos 69 millones de euros (cinco billones de unidades de productos consumidos por más de 350 millones de europeos). El mercado americano, el segundo en importancia, alcanza unos 47.000 millones de euros. El tercer lugar mundial lo ocupa el mercado asiático, con sus dos países más trascendentales a la cabeza, China y Japón, cuya suma es equivalente a la registrada por el mercado americano. Mercados como los Países Árabes, India, Brasil, Rusia, están en continua expansión, por el progresivo acceso de su población a las fragancias y productos de cuidado personal [5].

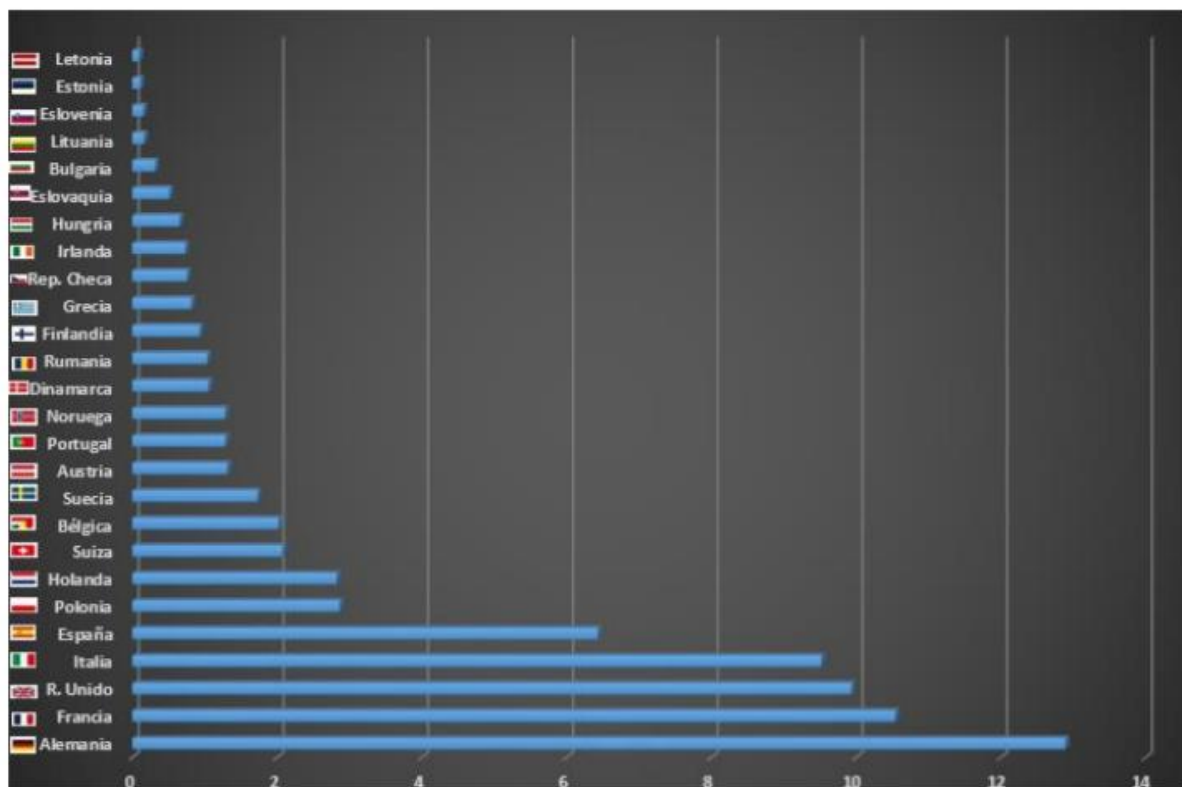


Figura 3. Volumen de mercado por país, año 2013. PVP en billones de euros.

### **3. LA COSMÉTICA NATURAL**

De la uva se obtienen un alto contenido de compuestos antioxidantes como por ejemplo la vitamina C y E y, unos compuestos fenólicos, los polifenoles que cada vez tiene más utilización en las formulaciones cosméticas para mejorar y prevenir el envejecimiento cutáneo.

Así, existen productos y terapias de belleza basadas en el vino como la enoterapia: una técnica de masajes y baños con aceites, tónicos, jabones y cremas elaborados con los componentes sobrantes de la elaboración del vino como extractos de uva, semillas, hollejo y hojas de parra [6]. Además, su uso cosmético se extiende al desarrollo de productos fotoprotectores y anti manchas solares, así como protectores de la piel after sun. También se emplea en cremas antiarrugas y combinado con vitaminas en cosméticos [7].

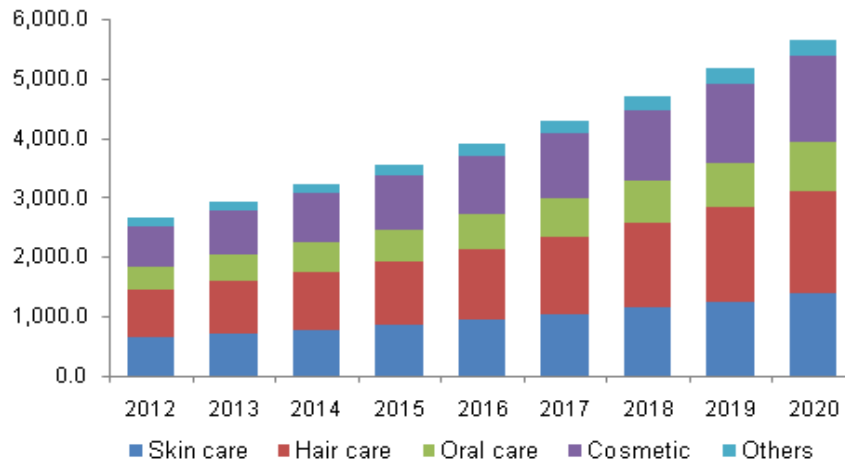
La valorización de los residuos bioactivos (compuestos fenólicos) de la uva supone un beneficio a corto plazo para las empresas, que ahorran los costes de su eliminación, pero que también tiene un gran potencial, el desarrollo tecnológico de nuevos productos y con su aplicación a una gran variedad de sectores.

La cosmética natural / orgánica posee unas tasas de crecimiento mayores que años atrás, a nivel mundial, según algunos estudios recientes. Se estima que hasta 2020 tendrá crecimientos en torno a un 10% cada año. Se estima que los mercados punteros en este ámbito serán los mercados cosméticos de: Estados Unidos, Europa y Asia [8].

#### **I. MERCADO ESTADOS UNIDOS**

El tamaño del mercado de cuidado personal orgánico global fue en USD 8430 millones en 2013. El mercado de US, junto con el francés, y últimamente el coreano, son los tres mercados que están marcando las tendencias en la cosmética en los últimos tres años [8].

Se espera que la aprobación de los organismos reguladores de salud y seguridad humana, como el Departamento de Agricultura de EE.UU. (USDA) y la FDA para el uso de productos orgánico, impulse el crecimiento del mercado. Además de un aumento de la I + D para la introducción de productos avanzados y personalizados para abrir nuevas vías en los próximos cinco años como se observa en la gráfica siguiente.



**Figura 4. Los ingresos de mercado de cuidado personal orgánico América del Norte, por productos, 2012-2020 (millones de USD).**

Como se observa en la figura anterior, aparece una clara tendencia de aumento de mercado hasta 2020 en todos los productos como cuidado para la piel, para el cabello, entre otros. A nivel mundial los productos orgánicos cuidado de la piel dominaron la demanda mundial y generaron ingresos superiores a USD 2,5 mil millones en 2013. Así pues, se espera que la cosmética orgánica incremente al menos un 35% del total del consumo en América del Norte.

## II. EUROPA

En el 2013, el mercado de la cosmética, en concreto, el cuidado personal con componentes orgánicos en la Unión Europea superó en ingresos los 2.400 millones de dólares.

Por otra parte, se espera que el apoyo a un marco regulatorio para el uso de productos de origen natural de un impulso cada vez mayor al incremento en la región durante el período de pronóstico. La CEE ha anunciado que claramente primará en sus legislaciones el consumo de productos orgánicos, entre ellos el de la cosmética. Los países con más mercado de cosmética orgánica de la Unión Europea son Francia y Alemania.

## III. ASIA

El mercado más grande es en China, a pesar de las muchas marcas verdes boicotear el mercado chino. Japón es el segundo mayor mercado de cosméticos naturales y orgánicos en Asia.

Según informes que he analizado de *Future Market Insights* se espera que se llegue a los 4,4 billions U.S dollars en 2020, con un crecimiento anual de 9,5%.

Y en el caso de la región ASEAN supondrá el 6,6% del mercado mundial de cosméticos orgánicos para el año 2020. Tailandia e Indonesia, representaron el 53,8% de la ASEAN mercado de cosméticos naturales y orgánicos en 2014. Tailandia representará el 29,3% en 2020 de la cuota de mercado orgánico en la región ASEAN, pero el país que más crecerá será Singapur, seguido de Malasia [9].

#### 4. COMPUESTOS FENÓLICOS DE INTERÉS

Uno de los grandes grupos de micronutrientes de origen vegetal está formado por los fenoles. Dichos compuestos intervienen en las plantas como en procesos de crecimiento, reproducción y defensivos contra agentes externos (luz ultravioleta).

Los compuestos fenólicos provienen de que las plantas destinan una cantidad significativa del carbono asimilado y de la energía, a la síntesis de una variedad de moléculas orgánicas que no tienen una función directa en procesos fotosintéticos, asimilación de nutrientes, etc. Se denominan metabolitos secundarios. No todos los metabolitos secundarios se encuentran en todos los grupos de plantas. Se sintetizan en pequeñas cantidades y no de forma generalizada, estando a menudo su producción restringida a un determinado género de plantas, a una familia, o incluso a algunas especies [10].

Los metabolitos secundarios, (compuestos fenólicos) se agrupan en cuatro tipos diferentes [11]:

- **Terpenos:** Entre los que se encuentran hormonas, pigmentos o aceites esenciales.
- **Compuestos fenólicos:** cumarinas, flavonoides, lignina y taninos.
- **Glicósicos:** saponinas, glicósidos y glucosinolatos.
- **Alcaloides.**

Los compuestos fenólicos contienen en su estructura química al menos un grupo fenol, es decir, un anillo aromático unido al menos a un grupo hidroxilo.

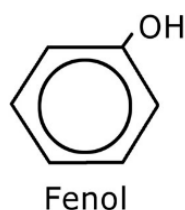


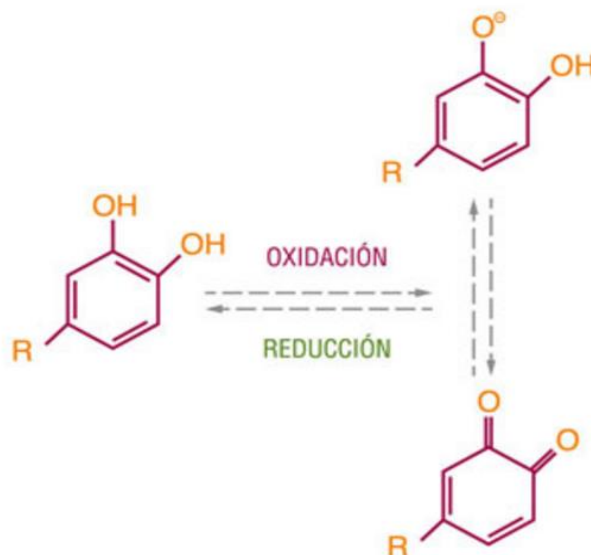
Figura 5. Estructura química del grupo fenol.

Fijándose en la estructura química que presenta el grupo fenol, nos damos cuenta que incluye desde moléculas sencillas hasta polímeros complejos.

Los fenoles se consideraban sustancias antinutritivas debido a los taninos, ya que poseen un efecto negativo. Actualmente, ha aumentado el interés en este grupo de fenoles por la gran variedad de actividades biológicas que son capaces de realizar. Así pues, los compuestos fenólicos se consideran un compuesto fotoquímico alimentario más importante. Estudios realizados indican que son parte importante de la dieta tanto humana como animal.

Los fenoles son grupos muy susceptibles a la oxidación, por lo tanto, tienen un carácter marcadamente antioxidante, ya que experimentarán la oxidación antes que otras especies susceptibles de ser oxidadas y en consecuencia las protegerán frente a esos ataques

oxidantes (p.ej., luz, radicales libres, químicas, etc.). Por otra parte, las estructuras fenólicas complejas tienen la capacidad de recuperar su estado reducido mediante un equilibrio redox muy favorecido por las interacciones de otros grupos funcionales de sus estructuras químicas con distintos metabolitos presentes en el medio. Con lo cual una vez oxidadas van a recuperar su hidroxilo recuperando su capacidad antioxidante, evitando nuevamente la oxidación de otros elementos de interés del medio (p.ej., proteínas, nutrientes, azúcares, etc.) [10].



**Figura 6. Equilibrio redox producido en los compuestos fenólicos.**

Este proyecto se centra, especialmente, en las propiedades de los polifenoles. Ya que presentan una actividad biológica interesante como es la capacidad antioxidante para el sector de la industria cosmética y materiales poliméricos. Tienen habilidad para quelar metales, inhibir la actividad de la enzima lipooxigenasa y actuar como atrapadores de radicales libres.

La cantidad de compuestos polifenólicos y tipos presentes en un alimento varía en función de la especie vegetal, variedad y parte del vegetal considerada (fruto, semillas, brotes, hojas), horas de exposición solar, grado de madurez, condiciones de cultivo, procesado, condiciones de almacenamiento. Presentan en su estructura química uno o más anillos de benceno y uno o más grupos hidroxilos con algún elemento común, como los grupos funcionales de ésteres, ésteres de metilo, glicósidos, etc. Se trata de moléculas muy reactivas que normalmente se encuentran combinadas con azúcares, como la glucosa, galactosa, arabinosa, ramosa, xilosa o los ácidos glucorónicos y galacturónicos. También pueden unirse con ácidos carboxílicos, ácidos orgánicos, aminoácidos y lípidos. Aunque pueden encontrarse distintas clasificaciones de polifenoles, dependiendo de su complejidad química, pueden agruparse en  $C_6$ ,  $C_6-C_n$ ,  $C_6-C_n-C_6$ , siendo  $n \leq 3$  [12].

La siguiente tabla muestra los diferentes grupos de polifenoles y algunos ejemplos de cada uno [12]:

Estructura química	Tipo	Ejemplo de polifenol
C <sub>6</sub>	Fenol simple	Eugenol
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	Ácido fenólico Ácido benzoico	Ácido gálico Ácido elágico
(C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	Taninos hidrolizables	
C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub>	Ácido fenil acético	
C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	Ácido hidroxicinámico Cumarinas	Ácido cafeico Ácido ferúlico
(C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Lignanós	
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	Benzofenonas Xantonas	
C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>	Estilbenos	Resveratrol
C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	Flavonoides  Chalconas	Antocianinas Flavonoles Flavonas Flavanonas Isoflavonas Flavonoles
(C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> ) <sub>n</sub>	Proantocianinas (taninos 4 ≤ n ≤ 11)	

Tabla 1. Clasificación de los polifenoles y ejemplos de ellos.

El proyecto se centra en los residuos procedentes del fruto de la uva por lo que detallaremos los cuatro grandes grupos de polifenoles que se encuentran en el vino y por tanto en la uva: Los polifenoles ácidos, los flavonoles, los flavan-3-oles y las antocianinas.

Para ello, se debe de conocer la cantidad relativa de estos cuatro grupos en vino blanco y en vino tinto, se puede apreciar que el 75% de los polifenoles del vino blanco son polifenoles ácidos y que, en el caso del vino tinto el 80% corresponden a flavonoles, flavan-3-oles y antocianinas.

	Vino Blanco	Vino tinto
<b>Cantidad</b>	75% (224,1 mg/L GAE)	20% (386,8 mg/L GAE)
<b>Cantidad</b>	25% (74,5 mg/L GAE)	80% (1547,2 mg/L GAE)

Tabla 2. Cantidad relativa de los grupos de polifenoles presentes en vino blanco y negro.

Los polifenoles ácidos del vino se agrupan en **ácidos hidroxibenzoicos**, como el gálico y el protocatéquico; y en **ácidos cinámicos**, como el cafeico y el paracumárico. En sus estructuras están presentes los anillos aromáticos con sustituyentes hidroxilos característicos



de los polifenoles. Ambos se encuentran localizados en la pulpa tanto de uvas tintas como de uvas blancas [13].

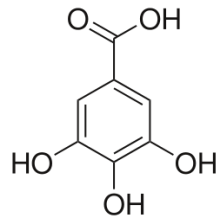


Figura 7. Ácido gálico.

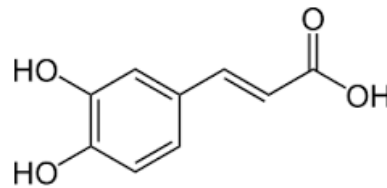


Figura 8. Ácido cafeico.

- Los **flavonoles** formados por la quercetina y la miricetina. Poseen una estructura similar a la de los flavan-3-oles, que son catequina, epicatequina y procianidina. Se diferencian principalmente del anillo heterocíclico, que tiene distintos sustituyentes. Los flavonoles se encuentran generalmente conjugados con algún azúcar, y se hallan tanto en la piel de uvas tintas como blancas [13].
- Los **flavan-3-oles** formados por la catequina, la epicatequina y dímeros, trímeros o polímeros hasta de 12 unidades de catequina y epicatequina, esterificados generalmente con ácido gálico. Estos están presentes tanto en la piel como en las pepitas de las uvas tintas y blancas [13].

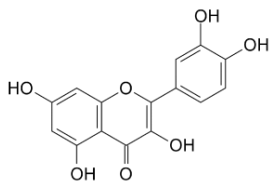


Figura 9. Flavonoles. Quercetina.

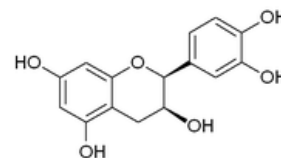
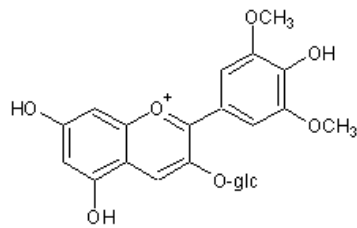
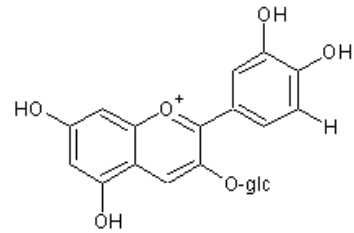


Figura 10. Flavan-3-oles. Catequina.

- Las **antocianinas** están representadas por la malvidina-3-glucosido. Es una molécula cargada, por lo que tiene distintas características de solubilidad. Se encuentran también conjugadas con azúcares, que a su vez están además acetiladas y cumariladas. Están en uvas tintas y en gran cantidad en vinos jóvenes, pero con el tiempo se condensan con polímeros de catequina o procianidinas, de modo que en los vinos viejos disminuye su concentración libre [13].



**Figura 11. Malvidina.**



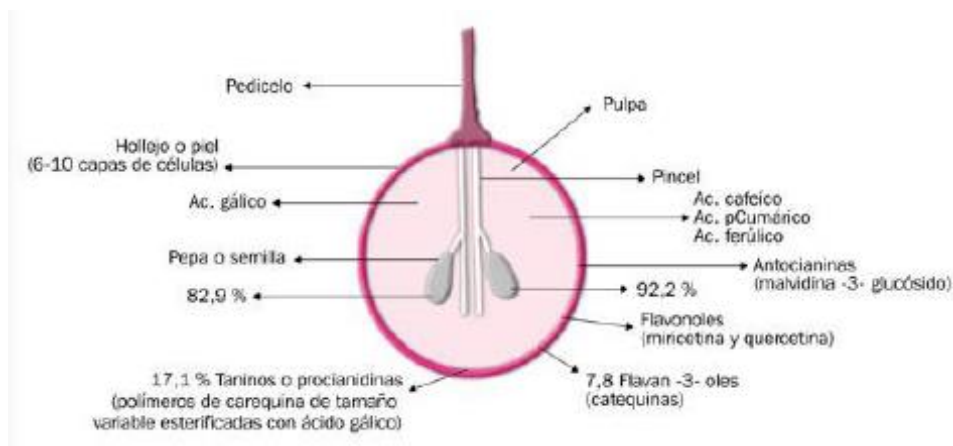
**Figura 12. Cianidina.**

Además hay otros compuestos con estructuras similares que contiene polifenoles:

- **Los derivados de la tirosina**, representados por el tirosol.
- **Los estilbenos**, como el resveratrol.
- **Los taninos hidrolizables**, como el ácido tánico, liberan ácido elágico y gálico en baja concentración (entre 10 y 20 mg/L).

En la siguiente figura se detalla podemos observar en que lugar de la uva se encuentran los compuestos fenólicos.

- Los ácidos, cafeico, cumárico y gálico están principalmente en la pulpa del grado de uva.
- Los flavonoles están en la piel junto con las antocianinas, pero solo en las uvas tintas.
- Los flavan-3-oles, catequinas y procianidinas están en la piel y en las semillas.



**Figura 13. Distribución de polifenoles en la uva.**

Atendiendo a la figura se puede decir que aproximadamente el 10 % de polifenoles se encuentran en la pulpa, el 30% en la piel y el 60% en las pepitas.

#### 4.1. Efectos del entorno

Existen una serie de factores que influyen en la cantidad de estos compuestos en la muestra:

- La temperatura media relativamente baja, menor de 15°C durante la vendimia.
- La existencia de un salto térmico importante entre el día y la noche.
- Los racimos deben estar bien expuestos a la radiación solar.
- Baja disponibilidad de agua y nitrógeno durante la maduración.
- Vegetación muy bien expuesta y relación SFE/producción >1<sup>1</sup>.
- Producción moderada ( $F/V=4-9$ )<sup>2</sup>.

Toda la influencia de la viticultura, con la excepción de la variedad se podría explicar con los puntos anteriores, por tanto nos falta tener en cuenta la variedad de uva que a continuación detallaremos.

#### 5. LA UVA

Las uvas son el elemento esencial en la producción del vino. La uva que produce el vino pertenece a la familia biológica conocida como vitaceae, que son una clasificación de plantas con tendencia a trepar por las superficies fijas. Esta familia posee once géneros diferentes, pero tan solo la vitis es interesante como fruta vitivinícola. Dentro del género vitis existen 60 especies, pero tan solo la vinífera es la que proporciona vino.

La uva contiene en su interior todos los elementos necesarios para la elaboración del vino, es por esta razón que comprender la morfología del fruto puede ayudar a comprender el resultado final del vino. Esta morfología es semejante a una división concéntrica de zonas sin solución de continuidad que empieza por semillas que ocupan una posición interior cerca de su centro. Por esta razón la uva la podemos dividir en tres zonas [14]:

- **Zona I.** Es el interior de la uva donde se encuentran las semillas rodeadas de concentraciones de azúcares, y también del ácido málico. Presenta una tonalidad verde como se puede ver en la siguiente figura.
- **Zona II.** Aumenta la presencia de ácido tartárico y disminuye la cantidad de azúcares.
- **Zona III.** Por último en esta zona se encuentran las sales minerales (potasio). Es aquí donde se encuentran los polifenoles.

---

<sup>1</sup> SFE=Superficie foliar expuesta (m<sup>2</sup>); producción (Kg).

<sup>2</sup> F=producción de uva (Kg); V=peso madera de poda (Kg).

En la siguiente imagen se muestran las partes de la uva.

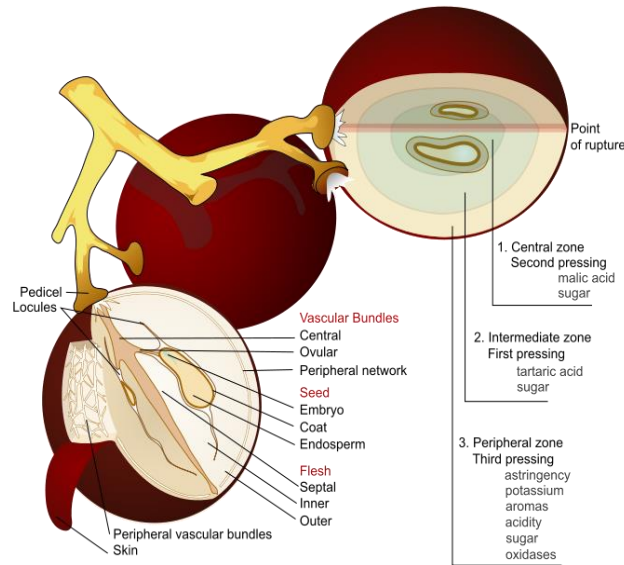


Figura 14. Partes de la uva.

### 5.1. La uva en la cosmética

En la siguiente figura se observa el poder y efecto que le da el sector de la cosmética a la uva.



Figura 15. La uva en la cosmética.

#### - El resveratrol.

Potente antioxidante natural, del grupo de los polifenoles, que se encuentra en la parte leñosa de la vid, la piel de la uva y el vino tinto. Sus propiedades antioxidantes reducen los radicales libres presentes en las membranas celulares y previenen la formación de otros futuros [15].

- **El agua de uva.**

Alto contenido en azúcares y oligoelementos (calcio y potasio), proporciona una fuerte hidratación a la vez que disminuye la sensibilidad cutánea. Una gran parte de este fruto está compuesta otorga una sensación de firmeza a la piel [15].

- **El aceite de pepita.**

Por su alta concentración en vitamina E, eso deriva en una elevada capacidad antioxidante. Su composición rica en ácido linoléico aporta suavidad y textura a la piel, y los ácidos grasos esenciales (Omega 6 y omega 3) reducen la inflamación. El aceite de pepita se extrae directamente de la uva que, tras su posterior refinado, concentra todas sus cualidades beneficiosas. Destaca por regenerar y nutrir las pieles más secas, a la vez que se absorbe rápidamente sin dejar residuo, por lo que también está indicado para las pieles más grasas [15].

- **El micronizado de pepita de uva.**

Contiene un elevado porcentaje en polifenoles. Además, posee grandes beneficios para la piel: mejora la circulación facial y alisa la piel, ya que produce una suave exfoliación y la prepara para una mejor absorción de nuestros principios activos [15].

## 6. MATERIALES POLIMÉRICOS

La industria de los plásticos ha experimentado un crecimiento a lo largo de los años, siendo una pieza clave en numerosos productos así como en otros sectores importantes como la electrónica, el embalaje o el textil.

### 6.1. Definición.

Un polímero es un material compuesto de moléculas, que poseen largas secuencias de una o más clases de átomos o grupos de átomos, unidos entre sí por enlaces primarios, generalmente covalentes. Los polímeros son producidos mediante la polimerización de los monómeros o unidades simples de las cuales están formados. Diferentes procesos de polimerización han sido desarrollados. Plásticos es el nombre convencional con el que se conoce a los materiales poliméricos (pueden incluir algún tipo de aditivo) debido a su comportamiento en el estado de fluidez, particularmente en el caso de los termoplásticos [16].

### 6.2. Clasificación termo-mecánica.

Los polímeros se clasifican debido a su comportamiento termo-mecánico en tres grupos:

- **Termoplásticos:**  
En este grupo se encuentran los polímeros cuyo comportamiento es de manera plástica a ciertas temperaturas elevadas. La naturaleza de sus enlaces no se modifica radicalmente cuando la temperatura se eleva, razón por la cual pueden ser conformados a temperaturas elevadas, enfriados y después recalentados o reconformados sin afectar el comportamiento del polímero [17]. Además, los termoplásticos son polímeros lineales. Forman parte de este grupo el polipropileno (PP), poliéster (PE), etc.
- **Termoestables:**  
Estos polímeros están formados por una red tridimensional unida mediante entrecruzamientos. Se diferencian de los polímeros termoplásticos en que, una vez los polímeros termoestables son calentados, no pueden fundirse (ablandarse) para volver a moldear. Esto se debe a las reticulaciones (estructura) que presenta el polímero (cross-links). Dentro de este grupo se encuentran las resinas epoxi entre otros [17].
- **Elastómeros:**  
Los elastómeros, como es el caucho o la goma, cuyos polímeros poseen una estructura tridimensional pero las uniones son más débiles a diferencia de los otros, por lo que estos materiales pueden presentar tanto un comportamiento mecánico termoplástico o termoestable. Tiene grandes propiedades elásticas y además se puede deformar. Un ejemplo sería el poliuretano (PU).

### 6.3. Componentes de materiales compuestos.

Un material compuesto está formado por la combinación de dos o varios componentes caracterizándose respecto del resultado que se obtiene finalmente, ya que las propiedades del material final son mejores que los componentes por separado. Se distinguen entre ellos:

#### A. Matriz

Es la fase continua donde el elemento de refuerzo queda “embebido” y además, proporciona resistencia térmica y ambiental al material compuesto. Así pues, aísla y alinea las fibras de refuerzo evitando la propagación de fisuras. Las funciones principales son:

- Definir las propiedades físicas y químicas.
- Transmitir las cargas a la fibra de refuerzo.
- Facilitar el procesado de la estructura del material compuesto.
- Permitir mantener la forma.
- Proteger las fibras de refuerzo de agentes externos.

Además, encontramos diferentes tipos de matriz:

- **Cerámica:** Son de difícil procesado. Poseen una gran utilidad en temas de biocompatibilidad y además se emplean en aplicaciones muy avanzadas que requieran elevadas temperaturas. Son la base de los CMCs (Ceramic Matrix Composites). Un ejemplo sería el carburo de silicio o el carbono.

- **Metálica:** Este tipo de matriz también tiene un difícil procesado y además se emplea en aplicaciones muy avanzadas con elevadas temperaturas. Son la base de los MMCs (Metal Matrix Composites). Pertenecen a este tipo de matriz: Titanio, aluminio, magnesio, etc.

- **Poliméricas:**

#### B. Fibras de refuerzo

Es el componente del material compuesto que se encarga de soportar el esfuerzo mecánico, por lo que debe ser un elemento resistente.

**C. Cargas:** Estos elementos son incorporados con el fin de abaratar el polímero resultante o con el fin de aumentar las propiedades mecánicas. Ejemplos más comunes de cargas pueden ser el carbonato cálcico, o dióxido de titanio (blanqueante).

**D. Aditivos:** Son sustancias que se añaden al polímero para mejorar las características.

- a. **Colorantes y pigmentos:** Dan color y opacidad sin modificar las propiedades del polímero.
- b. **Estabilizantes:** Evitan que el polímero se deteriore por la acción del medio ambiente y la irradiación de la luz ultravioleta.
- c. **Agentes antiestáticos:** Reducen la probabilidad de descarga, evitando la acumulación de cargas estáticas.
- d. **Lubricantes:** Reducen la viscosidad del polímero.
- e. **Plastificantes:** Mejora las propiedades de flexibilidad del polímero, así como el proceso de obtención.
- f. **Agentes espumantes:** El polímero como producto final tiene la propiedad de aislante con una densidad baja [18].

En este trabajo para la aplicación de los polifenoles en el sector de los materiales poliméricos, nos centraremos en los polímeros termoplásticos.

#### **6.4. Polímeros termoplásticos.**

Los termoplásticos son polímeros lineales, que aun así pueden presentar o no, ramificaciones. Debido a que estos polímeros no están entrecruzados, son solubles en disolventes orgánicos. Los polímeros termoplásticos presentan la capacidad de fundirse y por ello, se pueden reciclar. Estas propiedades son una de las características que hacen que este tipo de polímeros tengan más producción y se empleen en cantidades elevadas, de los cuales, los más utilizados en la industria son PE, PP, PS y PVC. Así pues, estos cuatro tipos de termoplásticos, representan la mitad de la cifra total del procesamiento de plásticos.

Es muy importante tener en cuenta los siguientes parámetros cuando queremos que un polímero tenga aplicación como termoplástico, deben ser superiores a la temperatura ambiente.

1. Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ).
2. Temperatura de cristalización
3. Temperatura de fusión ( $T_m$ ).
4. Temperatura de degradación

Así pues, los materiales termoplásticos se caracterizan por poseer un buen conjunto de propiedades mecánicas. Tienen una facilidad de procesamiento y además, son más económicos. Pero, también posee desventajas, y es que, los materiales termoplásticos poseen la propiedad de fundirse, por lo que, no tienen aplicaciones en las cuales las condiciones de trabajo se necesiten elevadas temperaturas, ya que, una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) el material pierde propiedades mecánicas, debido a que el material se reblandece [19].

#### **6.5. Polímeros de origen renovable.**

Tras varias décadas de uso de materiales plásticos en nuestro día a día, sin un control, ha conllevado a la acumulación de residuos plásticos, que genera contaminación en suelos, medios marítimos, así como también una contaminación atmosférica. Así pues, la sociedad ha tomado conciencia de la idea de la contaminación presente a largo plazo que generan los residuos plásticos que derivan del petróleo (una bolsa de plástico en el suelo tarda unos 200 años en degradarse) y de los problemas de reciclaje que estos poseen. Por estas razones, se han realizado una serie de estudios sobre la utilización de los polímeros biodegradables.

Hoy en día, los polímeros sintéticos son demandados con mayor interés, ya que estos se utilizan como material de empaque para una gran variedad de productos, con lo que, estos plásticos tienen un ciclo de vida corto pero conllevan a un elevado volumen de eliminación. La producción anual global de plásticos se ha disparado en los últimos 50 años, en el 2002 la producción anual fue de 204 millones de toneladas, en cambio, en el 2013, la producción aumentó a 299 millones de toneladas. Además, se espera que la producción aumente alcanzando los 500 millones de toneladas en 2020 [20].



Los plásticos que son derivados del petróleo, dependen de su totalidad de este recurso fósil que además es no renovable. Esta explotación de dicho mineral fósil puede agotarse si se sigue consumiendo en elevadas cantidades. Debido a ello y al problema que genera el reciclado de estos plásticos, se están desarrollando nuevos polímeros biodegradables para disminuir el problema que se genera al medio ambiente. Actualmente se utilizan estos polímeros biodegradables en bolsas de plástico, embalajes, sector de medicina, etc.

El término degradación se define como el cambio en la estructura química de un polímero que da lugar a variaciones en sus propiedades. Con los polímeros biodegradables lo que se persigue es que no cambien las características del polímero en concreto, y que, posteriormente el cambio en la estructura química, de lugar a componentes que sean más compatibles con el medio ambiente. Este proceso es realizado por agentes biológicos tales como bacterias, enzimas, microorganismos, etc.

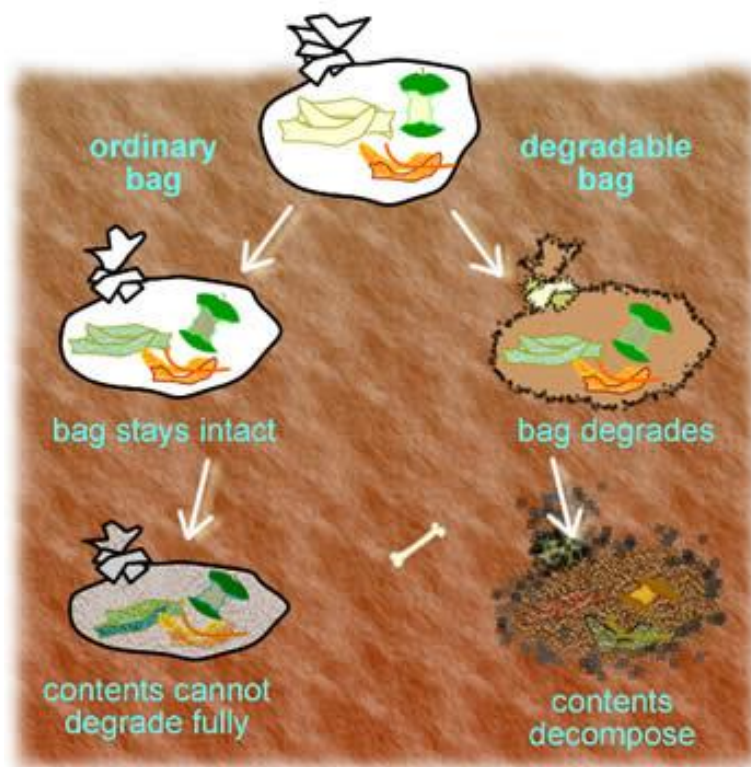


Figura 16. Plástico no biodegradable comparado con uno biodegradable.

Los plásticos biodegradables se clasifican de la siguiente forma:

- A. **Polímeros naturales:** Dentro de este grupo se encuentran los polisacáridos como la celulosa y el almidón. Además de proteínas como la queratina o el colágeno. En la actualidad el almidón es el biopolímero más empleado. Esto se debe a que es un material termoplástico con unas características tales como, presenta una afinidad por el agua, hay una elevada cantidad de recurso de este biopolímero y además, no es de elevado coste. El almidón incrementa la velocidad del proceso de degradación.

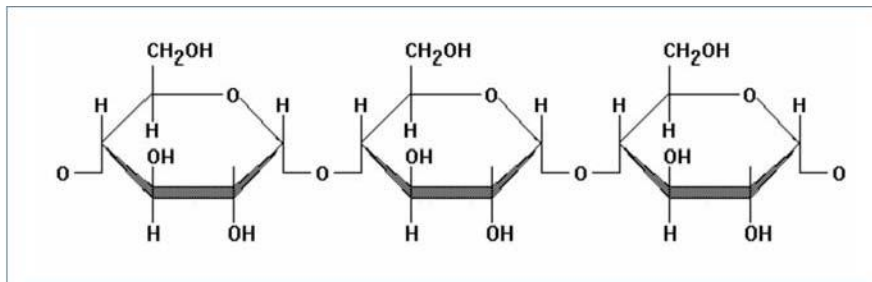


Figura 17. Estructura del almidón.

- B. **Polímeros naturales modificados:** Encontramos el acetato de celulosa que se obtienen modificando los grupos funcionales hidroxilo, que consta de un átomo de oxígeno y otro de hidrógeno ( $-OH$ ) presentes en la estructura por otros grupos, como en este caso, el acetato ( $-COO$ ).
- C. **Materiales compuestos que combinan partículas biodegradables:** Como por ejemplo, una mezcla de almidón con un polímero sintético (poliestireno).
- D. **Polímeros sintéticos:** Tales como poliuretano, poliéster, poliamidas, etc.

Los polímeros naturales presentan en su estructura átomos de oxígeno y nitrógeno que si se incorporan en los polímeros sintéticos, el resultado es que el material presenta una facilidad para el proceso de degradación.

### 6.5.1. Criterios de biodegradabilidad.

Para el polímero que escojamos como función de material biodegradable, se tienen que tener en cuenta, las cualidades mecánicas tanto el proceso de degradación en función del tiempo para el uso que tenga. Los factores que influyen en la biodegradación se clasifican de la siguiente manera [21]:

- A. Propiedades mecánicas: monómero seleccionado, aditivos, condiciones de procesado, iniciador...
- B. Velocidad del proceso de degradación.
- C. Circunstancias del medio: pH, temperatura, humedad.
- D. Propiedades polímero: peso molecular, Tg, afinidad por el agua...
- E. Propiedades de los microorganismos: cantidad, fuente...

## 6.6. Características de las estructuras poliméricas.

### 6.6.1. Procesos de degradación.

En el presente apartado se realiza una descripción general de cuales son las consecuencias de los procesos de degradación que sufren las estructuras poliméricas. No obstante se centrará la atención en determinar cuales son los mecanismos de actuación de los procesos oxidativos presentes en las estructuras poliméricas, así como la aplicación de antioxidantes.

Se producen cambios en la morfología y la estructura química y conducen a una reducción del peso molecular, a una disminución en la longitud de la cadena etc. La degradación de un material es un proceso complejo, causado por la escisión de determinados enlaces químicos. Se suelen clasificar en función del modo como se lleva a cabo la escisión de los enlaces que inician la degradación

Pueden dividirse en:

- A. Fotodegradación:** Es la transformación física y química que da lugar en el polímero por la radiación con ultravioleta o visible. Para que el grado de conversión sea realmente significativo y la luz ultravioleta o visible se absorba por el material, debe poseer grupos cromóforos (grupos carbonilos), es decir, grupos capaces de absorber dicha radiación. Estos grupos pueden formar parte de la propia molécula o permanecen en el sustrato en forma de aditivos (fotosensibles).
- B. Degradación mecánica:** Este tipo se caracteriza por la rotura de los enlaces en la estructura del polímero debido a esfuerzos a los que se impone el material. La rotura en los enlaces de las cadenas moleculares dan lugar al inicio de las reacciones de degradación.
- C. Degradación térmica:** El material se somete a elevadas temperaturas produciendo únicamente transformaciones químicas sin necesidad de otro agente. Sin embargo, suelen ser los aditivos o impurezas presentes en el material las que se descomponen por efecto de la temperatura y reaccionan con la matriz. Se puede considerar generalmente que la degradación es termoquímica porque en muy pocas ocasiones se trata de un proceso químico o térmicamente puro.

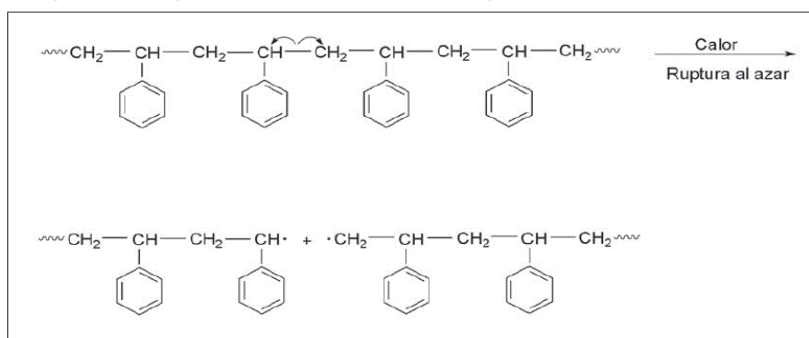


Figura 18. Degradación térmica del poliestireno.

- D. Degradación química:** El material se pone en contacto con únicamente reactivos químicos. Dentro de este tipo, la más habitual es la degradación hidrolítica. El material se degrada por la acción del agua, ya que accede al interior de la matriz polimérica produciendo al final la hidrólisis de las uniones no estables.
- E. Degradación mediante microorganismos:** Mediante el empleo de bacterias, hongos o algas, crean enzimas que buscan reaccionar con la fuente de carbono que encuentre en los polímeros sintéticos y naturales. El ataque microbiano sólo se produce en determinados rangos de temperaturas, para temperaturas superiores a 70°C, por lo que este tipo de proceso de degradación es muy poco frecuente.
- F. Degradación por radiación:** Tanto la radiación electromagnética (Rayos-X, Rayos- $\gamma$ ) como la radiación de partículas (Rayos- $\alpha$ , electrones, neutrones, productos de fisión nuclear etc.) son capaces de generar reactivos intermedios, generalmente iones y radicales libres en el substrato polimérico que producen alteraciones significativas en las matriz polimérica. No necesita que tenga grupos cromóforos, ya que en este caso todas las partes de la molécula son susceptibles a reaccionar por este tipo de radiación. Las reacciones químicas que tienen lugar son reacciones intermoleculares, mediante las cuales el material se entrecruza formando nuevos enlaces entre las macromoléculas individuales. Este proceso puede ser considerado como opuesto a la degradación ya que conduce a un incremento en el tamaño de las macromoléculas.
- G. Degradación ambiental:** Los materiales poliméricos sufren un deterioro cuando están expuestos a la acción de la luz solar, en combinación con otros parámetros climáticos como los cambios de temperatura, la humedad ambiental, el viento, la contaminación etc. Este deterioro puede manifestarse superficialmente por modificaciones del color, pérdida de brillo, pero generalmente afecta también a las cadenas moleculares, por lo que se producen modificaciones en las características mecánicas tales como la resistencia a los golpes y a la rotura. Ésta degradación es, por tanto, el resultado de la acción simultánea de la radiación solar (fotodegradación), el oxígeno (degradación química), la temperatura (degradación térmica), viento y erosión por las partículas en suspensión (mecánica).

La degradación polimérica involucra la ruptura de enlaces químicos y una serie de reacciones complejas, que conducen a un cambio en el peso molecular. Los agentes que influyen en estas reacciones dependen del tipo y uso del polímero (al medio a que son expuestos), estos pueden ser reactantes químicos (agua, oxígeno, etc.) y/o alguna forma de energía, tal como el calor, la radiación ultravioleta y la radiación ionizante o diversos microorganismos.

### 6.6.2. Procesos de oxidación o fotooxidación.

Una de las consecuencias de todo proceso degradativo es la fotooxidación. Generalmente, en los procesos de degradación se generan radicales libres como consecuencia de la excitación de los grupos del polímero con capacidad de absorber una determinada radiación. La fotooxidación surge como una combinación de la acción del oxígeno presente en los gases atmosféricos y de la temperatura. Esos procesos de oxidación y degradación de los polímeros siguen un mecanismo de etapas de tipo radicalario.

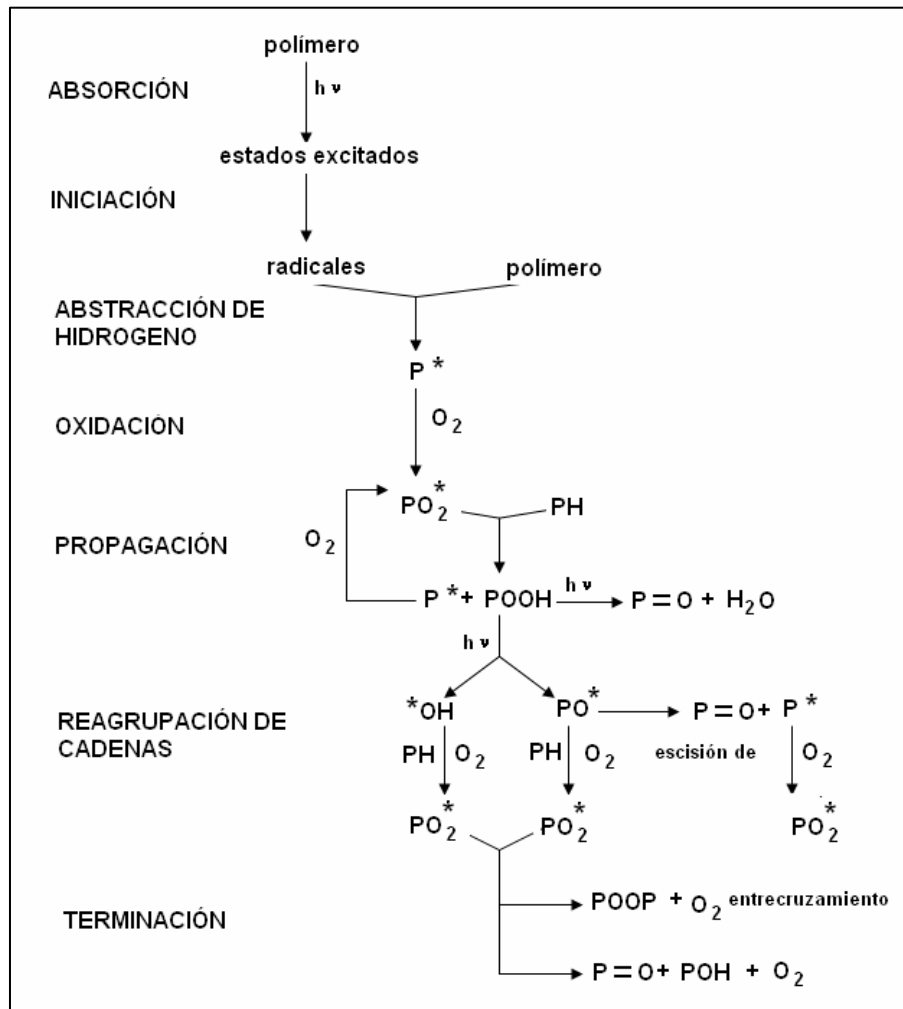


Figura 19. Mecanismo de reacción de la fotooxidación de los polímeros.

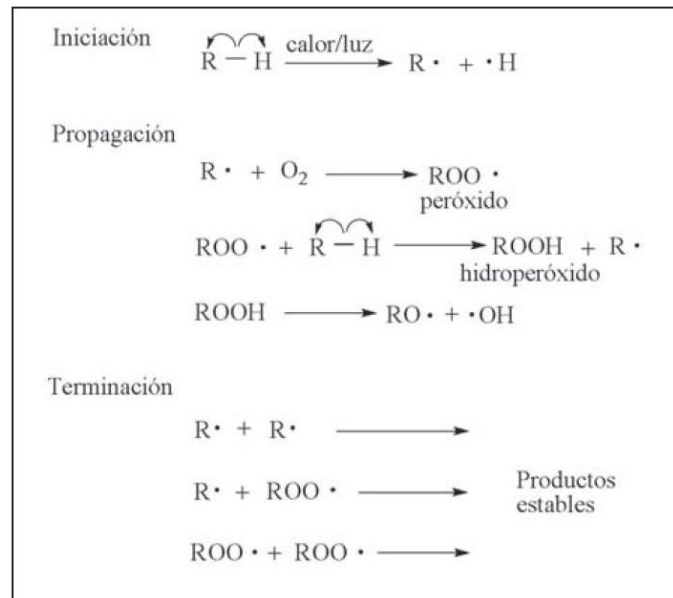


Figura 20. Mecanismo general de las reacciones de oxidación.

Las reacciones se engloban dentro de tres etapas principales:

#### 6.6.2.1. Fase de iniciación:

Es promovida por una fuente de energía (térmica o radiante). Al absorber, por ejemplo, un fotón, las sustancias denominadas cromóforas toman un nivel energético superior (estado excitado) a partir del cual pueden desencadenarse procesos de naturaleza química y física entre los que se pueden destacar:

- A. **Procesos radiactivos:** Una molécula excitada puede perder su energía por emisión de radiación, ya sea por medio de un proceso rápido (fluorescencia) o a través de un proceso lento fosforescencia).
- B. **Procesos no radiactivos:** Los procesos no radiactivos ocurren entre estados electrónicos diferentes y son inducidos por vibraciones moleculares. Existen dos tipos: los procesos de conversión interna (procesos entre dos estados electrónicos diferentes de la misma multiplicidad).
- C. **Procesos de transferencia de energía:** Otra posibilidad es que la energía de los estados excitados sea absorbida por otra molécula llamada aceptor, de forma que esta molécula puede dar lugar a procesos de degradación. Esta vía de excitación directa se conoce como sensibilización y es de naturaleza irreversible.

La proporción de moléculas de polímero que reaccionan químicamente respecto al número de fotones absorbidos, se llama rendimiento cuántico (quantum yield). Para muchos plásticos, los rendimientos cuánticos oscilan entre  $10^{-2}$  y  $10^{-5}$ , es decir, solamente una de entre 100 y 100.000 moléculas que han absorbido un fotón da lugar a un proceso de escisión de enlace.

Seguidamente hay una ruptura de enlace para dar un par de radicales libres. Solamente la luz posee una acción específica, pues cada longitud de onda es capaz de romper un tipo de enlace químico. La componente ultravioleta de menor energía de la luz solar (280 – 390 nm) es capaz de romper enlaces con energía del orden de 300 a 400 KJ/mol, es decir, la mayor parte de los enlaces simples C – C y muchos de los enlaces entre átomos distintos. En función del grupo cromóforo que intervenga, se pueden dar las siguientes reacciones en la fase de iniciación:

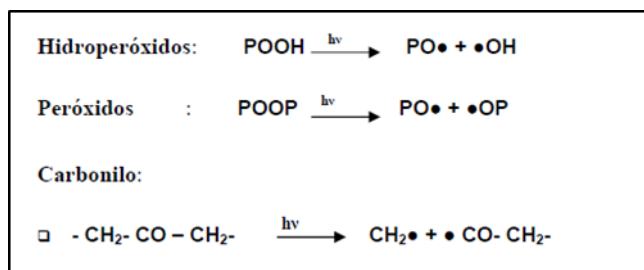


Figura 21. Reacciones en la fase de iniciación.

### 6.6.2.2. Fase de propagación.

Los radicales libres así formados experimentan sucesivos procesos de oxidación en la etapa de propagación; como consecuencia, se forman peróxidos e hidroperóxidos, ambos inestables. Los radicales libres pueden seguir reaccionando por extracción de hidrógeno proporcionando nuevos radicales poliméricos.

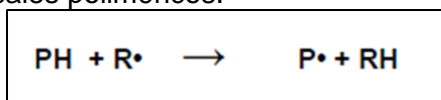


Figura 22. Extracción de Nitrógeno, creando nuevos radicales libres.

La fase de propagación suele empezar en un proceso de despolimerización en el cual un enlace C–H se rompe formando un radical en la cadena principal, desencadenando posteriormente la escisión de un enlace C–C preferentemente en el carbono contiguo a donde se ha producido el radical, ya que la presencia de éste último hace que la fuerza del enlace carbono se reduzca.



Figura 23. Proceso de despolimerización.

En presencia de aire, los radicales libres presentes pueden reaccionar con el oxígeno dando lugar a radicales peróxidos, que pueden reaccionar con cualquier otra molécula originando

una especie oxidada y un nuevo radical libre. También se pueden producir reacciones de los radicales poliméricos con oxígeno originando radicales alquilperoxipoliméricos.

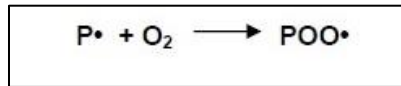


Figura 24. Formación de radicales alquilperoxipoliméricos.

La velocidad de la reacción de oxidación depende del tipo de carbono sobre el que se produce el ataque del oxígeno, siendo sobre el carbono terciario donde más rápido se produce, seguido del secundario y por último sobre el primario. Los hidroperóxidos generados suelen ser destruidos por fotólisis.

La fotodescomposición de los grupos hidroperoxi produce radicales alquinoxipoliméricos ( $PO\cdot$ ), alquilperoxipoliméricos ( $POO\cdot$ ) e hidroxilos ( $\cdot OH$ ).

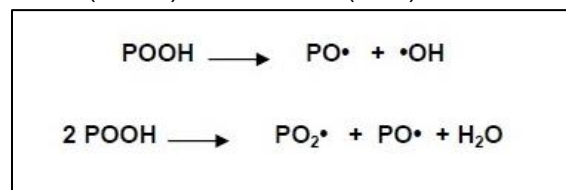


Figura 25. Fotodescomposición de los grupos hidroperoxi.

### 6.6.2.3. Etapa de terminación.

Las especies químicas reaccionan entre sí y dan lugar a productos estables. Estas reacciones son de entrecruzamiento de radicales produciéndose productos inactivos. Los radicales peróxidos pueden ser eliminados por reacción con otros radicales para dar peróxidos dialquílicos, especies carbonil o alcoholes, tal y como muestra el esquema siguiente:

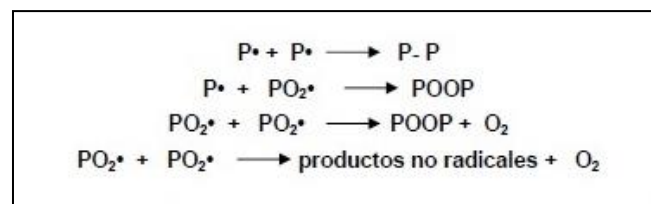


Figura 26. Eliminación de radicales peróxidos.

También se producen reacciones de radicales libres de bajo peso molecular ( $R\cdot$ ) con los radicales libres poliméricos dando también productos inactivos.

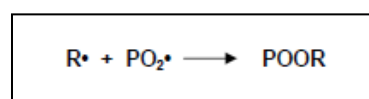


Figura 27. Formación de productos inactivos por reacción de radicales de bajo peso molecular.



Los radicales alquílicos también pueden dar lugar a reacciones de terminación, sobre todo en ambientes pobres en oxígeno en los que la velocidad de difusión de éste controla la velocidad de oxidación. De esta manera, tres tipos de combinaciones pueden producirse, que son:

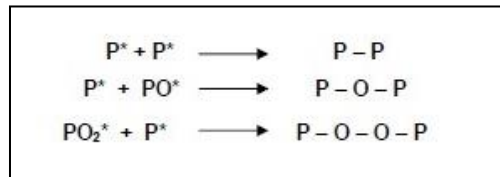


Figura 28. Reacción de terminación.

La deterioración de un polímero se produce sobre la superficie expuesta a los rayos UV, donde la concentración de oxígeno y luz son mayor, desplazándose posteriormente hacia el interior del material.

Este proceso de oxidación o fotooxidación da lugar, de una forma general, a los siguientes cambios estructurales en los polímeros [22]:

- Decrecimiento del peso molecular y al mismo tiempo un ensanchamiento de la distribución de pesos moleculares, lo que provoca una mengua en las propiedades mecánicas, en particular la elongación a la rotura.
- Es posible que dentro de una cadena polimérica, los enlaces se rompan al azar. Cada rotura de enlace puede crear dos moléculas más pequeñas y disminuye. La hidrólisis de un poliéster es un buen ejemplo de un proceso de rotura al azar. Las estructuras más susceptibles a este tipo de fenómeno son las resinas de poliéster y polímeros como el polipropileno y el polimetacrilato.

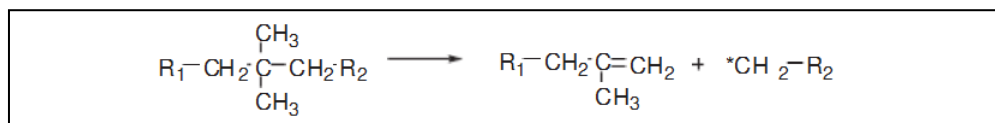


Figura 29. Rotura de una cadena polimérica con motivo de la oxidación.

- Se pueden producir depolimerizaciones, que también repercute en una disminución del peso molecular. Algunos ejemplos comunes son simplemente reacciones de polimerización a la inversa. Se utiliza, en materiales como el polimetacrilato, para recuperar en gran pureza el monómero de partida.

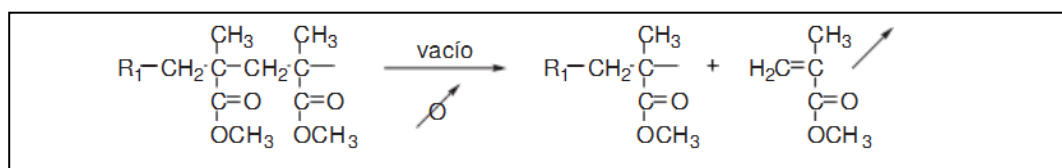
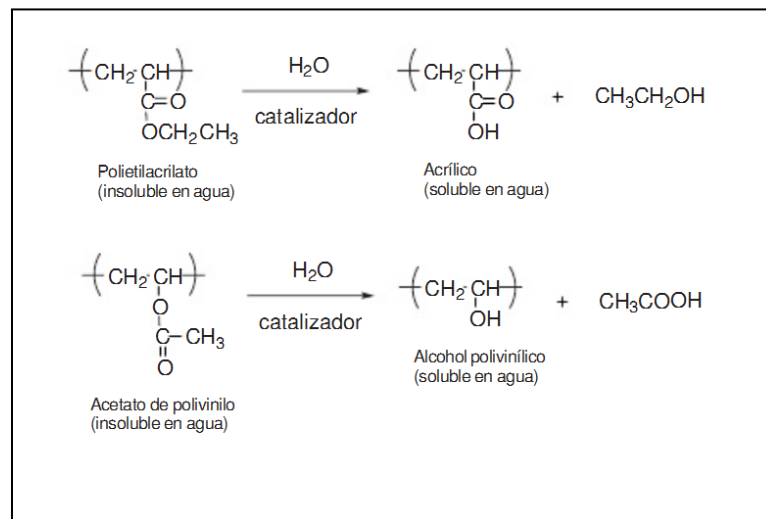


Figura 30. Depolimerización de una molécula de metacrilato.

- Formación de estructuras entrecruzadas, lo que puede provocar un aumento de la resistencia a tracción. Sin embargo, la resistencia a flexión disminuye, fruto de la rigidez que este fenómeno provoca. En algunos casos, debido al ataque lento del oxígeno del aire en presencia de luz solar, puede dar lugar a un entrecruzamiento, dando lugar a estructuras más frágiles y con pérdida de propiedades eléctricas y ópticas.
- Las reacciones en las cadenas laterales pueden llevarse a cabo sin alterar el peso molecular o la rigidez de la cadena y esto trae aparejado un cambio en la solubilidad, compatibilidad, color, propiedades mecánicas y eléctricas.



**Figura 31. Reacciones de cadenas laterales del polietilacrilato y el acetato de polivinilo.**

- Formación de una gran cantidad de productos de oxidación, entre los que se encuentran los aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, peróxidos, perácidos, peroxiésteres y  $\gamma$ -lactonas, lo que provoca una variación de las propiedades ópticas, cambios de color, pérdida de transparencia, etc. Cuando el radical peróxido ( $-\text{O}-\text{O}-$ ) o hidroperóxido ( $-\text{O}-\text{OH}$ ) se forman a partir de un C terciario, se pueden generar grupos cromóforos como, por ejemplo, el grupo carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ), que son responsables del amarilleamiento del polímero [23].

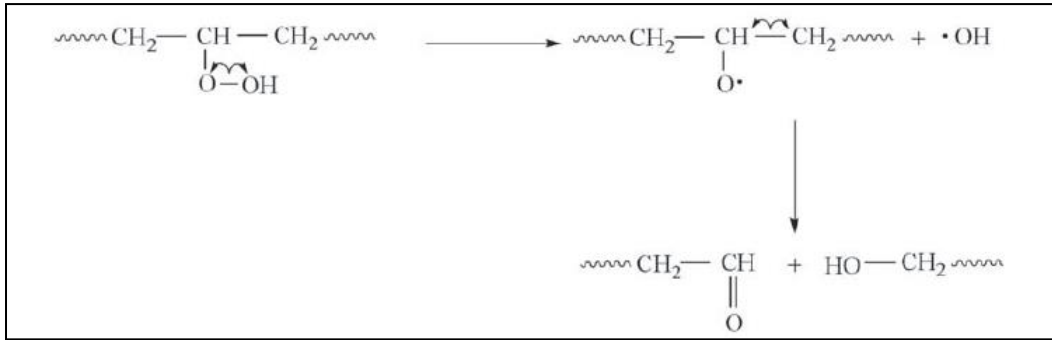


Figura 32. Proceso de formación de un grupo carbonilo a partir de un hidroperóxido.

## 6.7. Àcido Polilàctico (PLA).

El àcido polilàctico es uno de los bioplàsticos más empleados y con más crecimiento a lo largo del tiempo. Este bioplàstico se puede encontrar en utensilios de cocina (cubiertos, platos, tazas, etc.), bolsas y en envasado de alimentos. Una de las características es que es un polímero termoplàstico, biodegradable y, además, se obtiene a partir de recursos renovables (maíz, trigo, etc.) siendo la principal fuente de obtención en aquellos alimentos ricos en almidón.

El PLA pertenece al grupo de poliésteres alifáticos, que se obtiene mediante la polimerización del àcido láctico (cido 2-hidroxiopropinico) presentando en su estructura un grupo carboxílico (-COOH). Así mismo, esta molécula tiene dos isómeros ópticos; L y D.

El àcido láctico puede producirse por fermentación de alimentos provenientes del maíz, caña de azúcar o también, se puede sintetizar químicamente. Actualmente, la producción del àcido láctico proviene de la fermentación. Gracias a los grupos carboxilo (-COOH) e hidroxilo (-OH), presenta una elevada reactividad para las conversiones químicas. En la siguiente imagen se pueden ver las configuraciones ópticas del PLA.

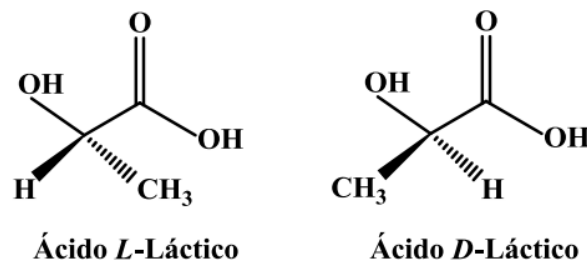


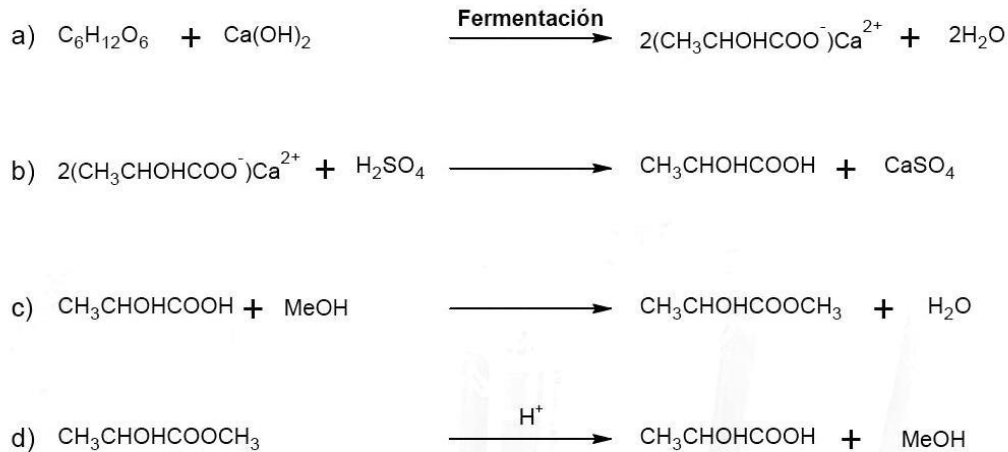
Figura 33. Configuraciones ópticamente activas L y D del àcido Láctico.

El PLA es un polímero quiral que presenta carbonos asimétricos, por ello, existen los dos isómeros ópticos. El àcido poliláctico es una mezcla que está formada por el polímero; àcido poli-L-láctico (PLLA), àcido poli-D-Láctico (PDLA) o bien por el copolímero àcido poli-L-D-láctico (PDLDA), que se forman de la polimerización de; àcido L-láctico y àcido D-láctico, este proceso puede ser controlado para obtener moléculas con diferente peso molecular y también, diferentes cristalinidades. Se obtiene en mayor cantidad el polímero con isómero L-láctico, debido a que las fuentes de donde se extrae el àcido láctico presentan mayor proporción de este isómero y es el que mayor interés presenta a nivel industrial. Así pues, las propiedades que tenga el polímero de àcido poliláctico dependen del grado de cristalinidad así como también del isómero escogido para realizar el proceso de polimerización. Por lo tanto, tendremos polímeros semicristalinos (PLLA y PDLA) y amorfos (PDLDA).

Como hemos dicho anteriormente, el àcido láctico se puede sintetizar mediante dos vías diferentes, pero es la fermentación la que produce más del 95% del consumo mundial. La fermentación consiste en cuatro etapas:

- Fermentación.
- Hidrólisis del lactato de calcio.
- Esterificación y destilación.
- Hidrólisis del éster.

#### Estadios de la producción de ácido láctico por fermentación bacteriológica



**Figura 34. Estadios de la producción de ácido láctico por fermentación bacteriológica.**

El PLA presenta ventajas en comparación a los polímeros que derivan del petróleo, ya que una vez son depositados, estos bioplásticos tienen unas propiedades que les hacen biodegradables.

#### 6.7.1. Propiedades.

El ácido poliláctico (PLA) es un polímero permanente e inodoro. No presenta coloración, por lo que es claro y brillante como lo es el poliestireno (PS). Presenta propiedades semejantes al polietileno tereftalato (PET), empleado en envases de bebidas no alcohólicas y otros productos. El PLA es un termoplástico más hidrofílico que el polietileno, puede ser formulado como rígido o flexible. Comparando con otros termoplásticos la temperatura de fusión ( $T_m$ ) y la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ):

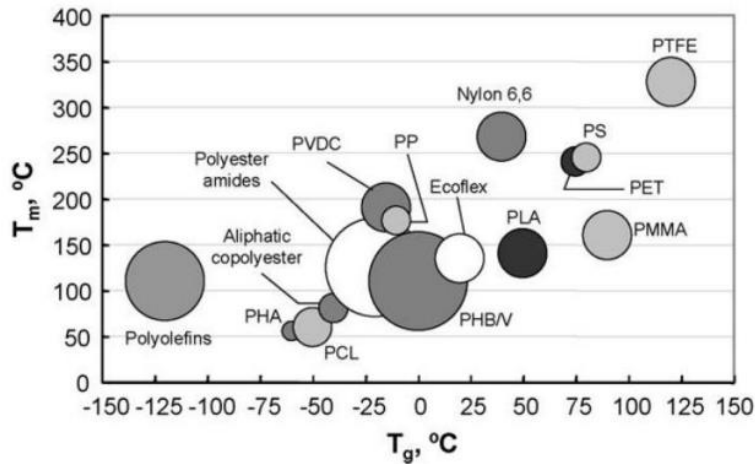


Figura 35. Temperatura de fusión y transición vítrea de diferentes termoplásticos.

Así mismo, estas temperaturas pueden cambiar en función del peso molecular, composición, etc.

En la siguiente tabla se muestran las propiedades de los polímeros de PLA.

Polímero de PLA	Temperatura de transición vítrea. Tg (°C)	Temperatura de fusión. Tm (°C)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Solubilidad
PLLA	55-80	173-178	1.290	Cloroformo, furano, dioxano, dioxolano.
PDLLA	43-53	120-170	1.250	Acetona, lactato de etilo, tetrahidrofurano, acetato de etilo, dimetilsulfóxido, xileno, dimetilformamida.
PDLA	40-50	120-150	1.248	Acetona, lactato de etilo, tetrahidrofurano, acetato de etilo, dimetilsulfóxido, xileno, dimetilformamida.

Tabla 3. Propiedades de los polímeros de PLA

Así pues el PLA presenta las siguientes ventajas:

- **Ecológico.** Es un biopolímero, biodegradables, reciclable.
- **Biocompatible.** Esta propiedad lo hace un biopolímero atractivo para el sector de la biomedicina. No produce efectos tóxicos ni cancerígenos en contacto con tejidos.
- **Procesabilidad.** Tiene mejor Procesabilidad térmica a diferencia de otros biopolímeros. Se puede procesar por moldeo por inyección, extrusión, moldeo por soplado, termoformado, hilado de fibras o en película [24].

- **Ahorro de energía.** El PLA requiere menos energía para su procesado, entre un 25-55% menos que los plásticos convencionales. Esto hace su bajo costo respecto a la producción.

### 6.7.2. Aplicaciones

El ácido poliláctico es un biopolímero con diversas aplicaciones en diferentes ámbitos; industria textil, médica y además, industria de empaquetado. En la última industria se diferencian cuatro tipos diferentes de PLA:

- **4041D-4031D:** Presentan una gran estabilidad hasta una temperatura de 130°C.
- **1100D:** Se emplea en para la producción de cajas de patatas fritas, congelado vegetal, etc.
- **2000D:** Es el tipo de PLA que se utiliza para la producción de envases transparentes de algunos alimentos.

El PLA es una alternativa a los plásticos convencionales con origen petroquímico, también se utiliza para empaques de corto plazo y desechables como bolsas y dispositivos médicos.

Auchan (empresa francesa) cambió aproximadamente 30 millones de empaques de ensalada y repostería, de PET a PLA de NatureWorks. El empaquetado con PLA ahorra un 30 % con respecto al PET. Es decir, un envase de ensalada en PET puede pesar 45 gramos. El mismo en PLA, 32. Este material tiene como materia prima al maíz y posee gran capacidad de barrera, flexibilidad y excelentes niveles de claridad [25].

El crecimiento que ha experimentado a lo largo de los años el PLA se debe, a la disponibilidad en el mercado, bajo costo y por reemplazar los plásticos sintéticos de origen petroquímico. En este trabajo utilizaremos este biopolímero junto con un aditivo antioxidante para evaluar posteriormente los cambios que sufre el PLA.

## 7. ANTIOXIDANTES

Los radicales libres son responsables del estrés oxidativo que causa a nuestro organismo. Por ello, los antioxidantes son agregados los cuales su principal función es protegernos de dicho daño, ya que, puede derivar en enfermedades.

Así pues, estos poseen uno o más electrones no apareados en un nivel energético, con capacidad de existencia independiente y con características paramagnéticas, lo que le confiere una elevada e indistinta radiactividad.

Puesto que en esta ocasión vamos a trabajar con materiales poliméricos termoplásticos y estos están expuestos a las condiciones ambientales, que además modifica las propiedades como, conllevar a la aparición de grietas e incluso a la rotura. Esto es debido a la ruptura de las cadenas internas del material. Por lo que, se tiene que proteger el material de la futura degradación oxidativa. Tradicionalmente, el método empleado es la adición de aditivos antioxidantes. Actualmente, a nivel industrial, se emplean los antioxidantes del tipo fenoles estéricamente impedidos y las aminas aromáticas [26].

No obstante, existe una creciente tendencia a la utilización de aditivos naturales, como se ha observado durante los últimos años. Algunas plantas y especies, por ejemplo, son excelentes recursos naturales que contienen compuestos fenólicos, los cuales, poseen buenas propiedades como antioxidantes. En este trabajo nos centraremos en el residuo procedente de una producción vitivinícola. También se están incorporando a la industria de productos de naturaleza polimérica muchos de los antioxidantes naturales utilizados tradicionalmente en la industria alimenticia. Los más comunes son el ácido ascórbico (Vitamina C, E300) y el palmitato de ascorbilo (E304). Además también existen antioxidantes sintéticos como los BHA (Butil-hidroxi-anisol, E-320) y el BHT (Butil-hidroxi-tolueno, E-321).

Como hemos nombrado anteriormente también existen antioxidantes sintéticos, pero en este trabajo, se hace uso de los antioxidantes naturales. Para ello, se realiza una clasificación en función de la actividad que desarrollan:

- **Antioxidantes tipo I:** Sustancias capaces de interrumpir una cadena de radicales, cediendo hidrógenos a los radicales libres. Dentro de este grupo se encuentran los fenólicos.
- **Antioxidantes tipo II:** Son compuestos que impiden o disminuye la formación de radicales libres. Dentro de este grupo se encuentran la cisteína y fosfatos.
- **Antioxidantes tipo III:** Estos compuestos protegen frente a la oxidación. De esta manera actúan el ácido ascórbico o vitamina C.



Algunos de los antioxidantes naturales son:

- Vitamina C o ácido ascórbico:** Es un compuesto hidrosoluble, cuya capacidad para actuar como antioxidante se debe a que al reaccionar con radicales libres, fundamentalmente radicales peroxilo, los neutraliza y se transforma en el radical dehidroascorbato, mucho menos reactivo que los radicales libres que existían previamente.

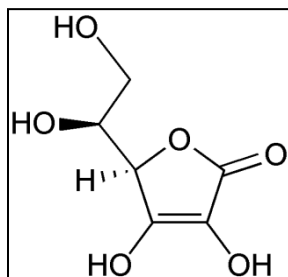


Figura 36. Estructura química de la vitamina C.

- Vitamina E o  $\alpha$ -tocoferol:** Se trata de un compuesto con capacidad para reaccionar con radicales peroxilo. Mediante esta reacción se genera un nuevo radical, mucho más estable que el que había inicialmente debido a la existencia de un anillo aromático, así como a influencias estéricas y electrónicas de los sustituyentes metilo. También hay que tener en cuenta que los antioxidante Vitamina E o Vitamina C pueden actuar como prooxidantes en función de su porcentaje y el medio en el que se encuentren, por lo que una optimización de la cantidad a utilizar en función del medio al que vaya a ser sometida es necesaria [27].

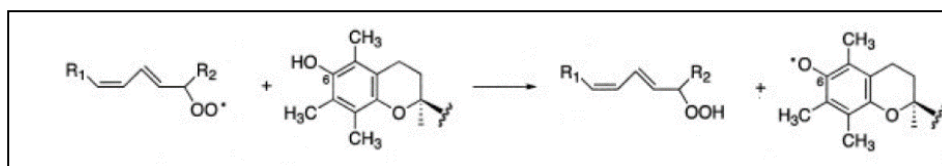


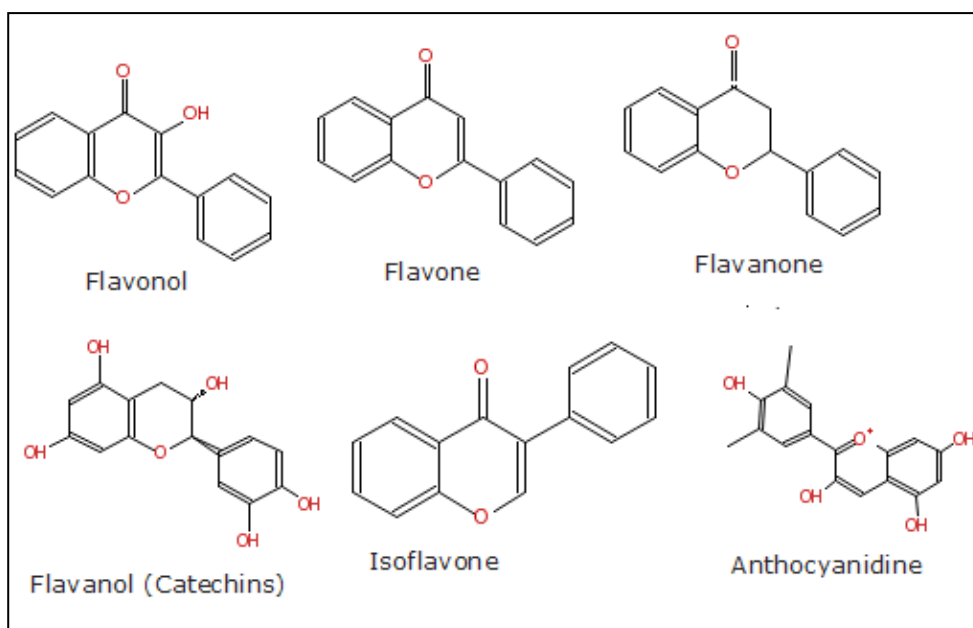
Figura 37. Reacción del  $\alpha$ -tocoferol con un radical peroxilo.

- Polifenoles:** Se trata de un amplio grupo de compuestos producto del metabolismo secundario de las plantas, que desempeñan en éstas diversas funciones, tales como proteger del ataque de patógenos o herbívoros, o ser pigmentos que ayudan a atraer a los polinizadores. Poseen estructuras con anillos aromáticos y dobles enlaces conjugados a partir de los cuales ejercen su acción antioxidante. Suelen aparecer en formas conjugadas, unidos al grupo hidroxilo o directamente al anillo aromático, aunque también se pueden asociar a otros compuestos.

Los polifenoles alimentarios se pueden clasificar en dos grupos: extraíbles y no extraíbles. Los extraíbles son compuestos de pesos moleculares bajos o medios que

se pueden extraer empleando diferentes disolventes acuosos y acuoso-orgánicos. Los no extraíbles son compuestos con un elevado peso molecular.

Por lo que se refiere a los polifenoles extraíbles, se pueden clasificar, en función de su estructura química, en ácidos fenólicos, estructuras simples (y que pueden aparecer libres, como el cafeico, el ferúlico, el p-cumárico y el sináptico, o esterificados, como el clorogénico, isoclorogénico, neoclorogénico y criptoclorogénico) y flavonoides, estructuras mucho más complejas, que a su vez se subdividen en flavonas (crisina, rutina), flavonoles (quercetina, miricetina), flavanoles o catequinas (epicatequina, galato de epicatequina, epigallocatequina, galato de epigallocatequina), flavanonas (hesperidina, naringenina), antocianinas (delfinidina, malvidina, cianidina), taninos condensados con un número bajo de monómeros, etc. Los flavonoides se forman a partir de fenilalanina, tirosina y grupos acetato. La siguiente figura muestra la estructura general de los flavonoides, con tres anillos unidos.



**Figura 38. Estructura general de los flavonoides.**

Los polifenoles no extraíbles incluyen taninos hidrolizables y taninos condensados con un elevado número de unidades en la cadena polimérica. Los taninos hidrolizables son estructuras poliméricas que pueden derivar del ácido gálico o de su producto dimérico de condensación, el ácido hexahidroxidifénico. Los taninos condensados o proantocianidinas, por su parte, son estructuras poliméricas, formadas por la unión de flavan-3-oles, y pueden ser: procianidinas, con una sustitución 3,4-dihidroxi en el anillo (sólo están formadas por unidades de epicatequina); prodelfinidinas, con una sustitución 3,4,5-trihidroxi en el anillo; propelargonidinas, con una sustitución 4-hidroxi en el anillo, aunque éstas últimas son mucho menos frecuentes en alimentos.

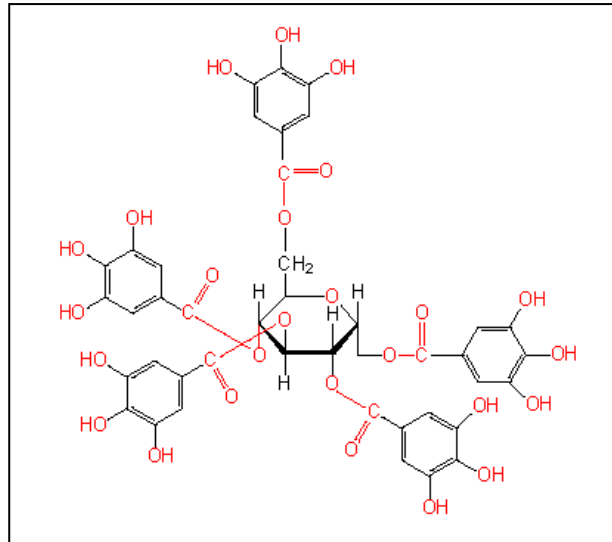


Figura 39. Estructura general de un tanino.

En cuanto al modo de acción de los polifenoles, los grupos OH del anillo pueden donar un hidrógeno y un electrón a radicales hidroxilo, peroxilo y peroxinitrito, estabilizándolos y transformándose el flavonoide en una molécula radicalica relativamente estable [28].

La estructura de los polifenoles determina su capacidad antioxidante, lo que ha provocado que se hayan publicado un gran número de trabajos estudiando este aspecto. De manera general, se puede señalar que la presencia de sustituyentes hidroxilo aumenta la capacidad antioxidante. En el caso de los flavonoles, la mayor capacidad antioxidante se produce con una estructura orto-dihidroxi en el anillo y un OH en la posición 3, un doble enlace 2,3 y una función oxo en el C4, lo que ocurre con la quercetina.

- **Carotenoides:** Son pigmentos naturales, tetraterpenoides sintetizados en plantas y otros organismos fotosintéticos, así como en algunas bacterias no fotosintéticas y levaduras. La mayoría de los carotenoides están formados por una cadena central de átomos de carbono con enlaces sencillos y dobles alternados y con diferentes grupos cíclicos o acíclicos. Los carotenos sólo tienen átomos de carbono e hidrógeno, mientras que las xantofilas también contienen átomos de nitrógeno.

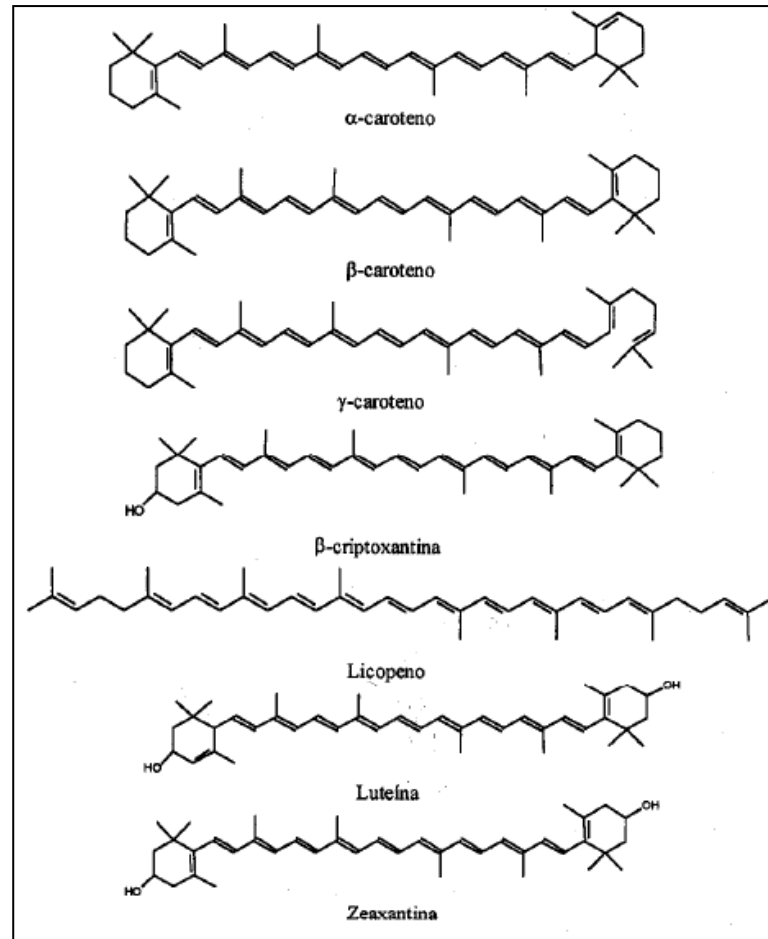


Figura 40. Estructuras químicas de algunos carotenoides.

Los carotenoides pueden captar radicales peroxilo, mediante transferencia de electrones o sustracción de átomos de hidrógeno, mecanismos que llevan a la formación de una gran variedad de carotenoides radicálicos. Por otro lado, los carotenoides pueden captar oxígeno singlete, algo que no pueden hacer los polifenoles. Su capacidad de captación dependerá del número de dobles enlaces presentes en la cadena carbonada [29]. También pueden presentar efectos sinérgicos con otros antioxidantes, como la vitamina E o la C [30].

La siguiente tabla **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra los alimentos ricos en diferentes antioxidantes.

Grupo de compuestos	Compuesto	Alimentos
<b>FLAVANOLES</b>	Epigallocatequina	Té verde y té negro
<b>FLAVANONAS</b>	Naringinina	Piel de cítricos
	Taxifolina	Cítricos
	Hesperidina	Naranja
<b>FLAVONOLES</b>	Kaempferol	Endivia, brócoli y té negro
	Quercetina	Cebolla, lechuga, brócoli, aceituna, té, vino tinto, arándanos
	Miricetina	Arándanos, uvas, vino tinto
<b>FLAVONAS</b>	Crisina	Piel de frutas
	Apigenina	Puerro
	Rutina	Piel de tomate, vino tinto
	Luteolina	Pimiento rojo
<b>ÁCIDOS FENÓLICOS</b>	Ácido fenólico	Trigo, maíz, tomate, espinacas, espárragos
	Ácido cafeico	Uvas blancas, vino blanco, tomate, espinacas, espárragos
	Ácido gálico	Té
	Ácido clorogénico	Manzana, pera, cereza, ciruela, melocotón, albaricoque, tomate
<b>ANTOCIANIDINAS</b>	Malvidina	Uvas tintas, vino tinto
	Cianidina	Cerezas, fresas, frambuesas, uvas

**Tabla 4. Alimentos ricos en antioxidantes.**

En el presente trabajo como hemos dicho anteriormente, utilizamos los polifenoles como antioxidantes para las dos aplicaciones en sectores diferentes.

### **7.1. Antioxidantes naturales en films para el sector de la alimentación.**

Los films empleados para el embalaje de los alimentos tienen como objetivo proteger del deterioro físico, químico y biológico, para proporcionar información al consumidor con respecto a ingredientes, nutrición y seguridad, así como la preparación de estos productos alimenticios para su envío y comercialización. Los materiales poliméricos se utilizan principalmente en la industria alimenticia como materiales de envasado de contacto con alimentos. El envase protege a los alimentos contra el ataque de oxígeno, vapor de agua, luz ultravioleta y contaminación tanto química como microbiológica. Por lo tanto, contribuye a la extensión de la vida útil y mantenimiento de la seguridad del producto. El deterioro de los

alimentos durante el almacenamiento se produce principalmente por la presencia de oxígeno y productos de reacciones químicas.

La oxidación es la principal causa de deterioro de los alimentos y limita considerablemente la vida útil de los productos alimenticios. Las principales consecuencias de la oxidación incluyen:

- Una disminución en el valor nutricional de los alimentos debido a la destrucción de ácidos grasos esenciales, proteínas y vitaminas solubles en lípidos.
- Una disminución del contenido energético.
- Producción de sabores y olores desagradables.
- Cambios de color (degradación de los pigmentos), que son importantes en la decisión de los consumidores de comprar los alimentos. El proceso de autooxidación implica un mecanismo de cadena de radicales libres que conduce al desarrollo de la rancidez, y los cambios mencionados. Esta razón, hizo que la industria de envasado de alimentos para buscar constantemente nuevos métodos para reducir la oxidación de los alimentos de lípidos.

Se define como embalaje activo envases en los que se han incluido componentes auxiliares en el material de envase para mejorar la capacidad del material de envasado para proteger los alimentos [31]. Los envases activos se utilizan con éxito para aumentar más allá del envase convencional, la vida útil de los alimentos procesados y para satisfacer las demandas de los consumidores en términos de proporcionar productos de alta calidad que también son frescos y seguros.

El envase activo es una extensión de la función de protección de un envase y es comúnmente proteger contra el oxígeno y la humedad [32].

Entre las principales funciones del envasado de alimentos es retardar los procesos naturales que conducen al deterioro de los alimentos. Para lograr esto, los antioxidantes (AOs) se incorporan normalmente en materiales de envasado de alimentos durante el procesamiento y se liberan en el alimento envasado mediante un mecanismo controlado de difusión. El uso de AOs en los envases de alimentos ayuda a retrasar la oxidación de los lípidos y la desnaturalización de las proteínas [33]. A diferencia de los envases tradicionales, que deben ser totalmente inertes, los envases activos están diseñados para interactuar con los contenidos y / o el ambiente circundante con el fin de desempeñar algunos papeles deseados que no sean sólo barreras a las influencias externas [34]. Para que los materiales y los artículos en contacto con los alimentos estén activos, se diseñan incorporando deliberadamente componentes "activos" que liberan las sustancias previstas en los alimentos envasados o absorben sustancias de los alimentos envasados y / o del ambiente que rodea al alimento.

Este innovador concepto de envasado de alimentos hace extensible la vida útil de los alimentos envasados a través de la liberación de AOs mediante un mecanismo controlado de difusión desde el envase hasta la superficie del alimento y disolución en el mismo o en la atmósfera interna del producto o por el barrido de radicales libres [35].

Aditivos tales como antioxidantes, estabilizadores ultravioleta (UV) y plastificantes son necesarios para proteger el envase contra el deterioro oxidativo, los rayos ultravioleta, y reducir la temperatura de transición vítrea (Tg). Los aditivos poliméricos también ayudan a

mejorar las propiedades, aspecto y calidad general del producto plástico. Los aditivos se seleccionan en función del tipo de polímeros a los que se añadirán y de la aplicación para la que se utilizarán.

Los compuestos antioxidantes también ayudan a inhibir las reacciones de oxidación causadas por radicales libres tales como oxígeno singlete, superóxidos, radicales peroxilo, radicales hidroxilo y peroxinitritos retrasando o previniendo así el daño a las células y tejidos. Sus mecanismos de acción incluyen la eliminación de especies reactivas de oxígeno y nitrógeno libre, disminuyendo la concentración de oxígeno localizada, reduciendo así el potencial de oxidación del oxígeno molecular, metabolizando los peróxidos lipídicos a productos no radicales y quelantes de iones metálicos para prevenir la generación de radicales libres. Esta acción química de neutralizar los radicales libres activos prolonga la vida útil de los alimentos envasados.

De esta manera, los antioxidantes limitan la acción perjudicial de los radicales libres, lo que impide la oxidación del colesterol de lipoproteínas de baja densidad (LDL). Los derivados de fenoles y sulfuros orgánicos son los antioxidantes más frecuentemente utilizados para este propósito.

Los antioxidantes naturales pueden incorporarse en materiales poliméricos para el envasado con el fin de, en primer lugar, tener una acción en el envase estabilizando el envase contra la degradación UV y en segundo lugar, con la intención de liberarse en el alimento para estabilizar el alimento contra la oxidación.

## **II. OBJETIVOS**



## II. OBJETIVOS

Sabemos que el proceso de vinificación de la uva genera elevadas cantidades de residuos los cuales vamos a proceder a valorizar. Estos residuos son, 50% piel, y el 25% semillas.

En base a la legislación general de residuos de la Unión Europea (Directiva 2006/12/EC), los estados miembros tomarán las medidas necesarias para asegurarse de que los residuos se recuperan o disponen sin poner en peligro la salud humana y sin usar procesos o métodos que podrían dañar el medio ambiente [Anexo I]. Las bodegas en los países del sur de Europa están obligadas a llevar sus basuras (orujo, desechos) a las destilerías según la regulación 1493/99/EC [Anexo II].

Por lo que el uso de estos extractos es una buena alternativa para su aprovechamiento y así maximizar los beneficios de la industria vitícola.

Por tanto el objetivo de nuestro proyecto se basa en valorar estos residuos procedentes del bagazo y buscarle una aplicación industrial que se evaluará posteriormente la viabilidad de su comercialización. La riqueza en antioxidantes de este residuo, lo convierte en un buen candidato para posteriores aplicaciones industriales.

En el presente proyecto se realizará la extracción de antioxidantes a partir de la revalorización de residuos del bagazo de uva con dos aplicaciones industriales:

- La primera aplicación industrial será una crema hidratante nutritiva que actuará como anti-oxidante, propiedades que le cederán los compuestos polifenólicos se extraerán mediante la técnica extracción Soxhlet. Ésta crema se basará según el Real Decreto 1599/1997, de 17 de Octubre, sobre productos cosméticos (modificado por RD 2131/2004, de 29 de octubre, RD 209/2005, de 25 de febrero y RD 944/2010, de 23 de julio) [Anexo III].
- La segunda aplicación industrial es el uso de estos antioxidantes naturales en una matriz polimérica de origen bio como es el ácido poliláctico (PLA). Mediante la incorporación de antioxidantes se pretende la revalorización de un residuo, además de la funcionalización del polímero, incrementando sus propiedades térmicas y estudiando el proceso de degradación siguiendo la norma UNE-EN ISO 20200:2015 [Anexo IV].

# **III. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

### III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 1. RECOGIDA DE LA MUESTRA

Para poder realizar nuestro estudio sobre la valorización de los residuos del vino, hemos contado con la colaboración de la empresa “Celler La Muntanya” situada en la localidad de Muro.



**Figura 41. Bagazo.**

La muestra de pieles y semillas de vino tinto que cogimos llevaba unos días de la prensa, por lo que como todavía estaba húmedo el residuo, decidimos dejarlo para que secase un poco. Así pues, realizamos un análisis de humedad del bagazo con el objetivo de determinar la cantidad de agua que posee la muestra. Se hacen 4 ensayos mediante la balanza termogravimétrica Sartorius MA 40. Todos los ensayos se realizan con un peso de 60 gramos de bagazo.

Ensayo	1	2	3	4
Humedad (%)	64.24	63.11	67.20	65.27

**Tabla 5. Resultados ensayo de humedad.**

Como podemos observar en los resultados obtenidos después de finalizar el ensayo de porcentaje de humedad de la muestra, pertenecen a un intervalo entre 63-68% de humedad.

## **2. METODOLOGÍA PARA LA EXTRACCIÓN DE POLIFENOLES**

Para llevar a cabo nuestro proyecto y la extracción de los compuestos polifenólicos a continuación explicaremos las técnicas que se pueden emplear para su obtención.

### **2.1. Tipos de extracción**

#### **2.1.1. Extracción Soxhlet.**

Esta técnica implica el contacto de la matriz sólida de la plata con un disolvente líquido. La selección del disolvente estará determinada por las características químicas y físicas de las sustancias objetivo. En concreto, la estabilidad térmica y la polaridad de las sustancias a extraer tienen una importancia especial. La temperatura del disolvente se debe seleccionar en función de la materia prima y de la resistencia térmica de los compuestos a extraer. Previamente a este proceso, la alimentación suele tratarse mecánicamente para facilitar la transferencia de las sustancias objetivo de la matriz al disolvente [36].

Este proceso se utiliza para extraer aceites. No es adecuado para extraer sustancias termolábiles. Algunos disolventes orgánicos que se pueden utilizar como agente extractor son tóxicos y pueden dejar restos en el producto final. El etanol se puede utilizar para sustituir algunos disolventes orgánicos tóxicos o peligrosos. Además, la extracción con disolventes orgánicos requiere una etapa final de purificación como por ejemplo filtración o centrifugación [1].

Las siguientes técnicas se empleando ondas con el objetivo de aumentar los rendimientos del proceso, reducir el consumo de disolvente o reducir el tiempo de proceso.

#### **2.1.2. Ultrasonidos.**

Las ondas acústicas con frecuencias mayores de 20 kHz pueden mejorar el rendimiento del proceso de extracción porque implican expansiones y compresiones alternativas en el material, que inducen la creación de burbujas en los líquidos. El parámetro de control más importante en la extracción asistida con ultrasonidos es la frecuencia, porque cambios pequeños en este parámetro pueden afectar drásticamente al rendimiento de la extracción. Los ultrasonidos provocan una mayor penetración del disolvente en las matrices celulares y por tanto mejoran la transferencia de materia [1].

La extracción asistida con ultrasonidos es utilizada para extraer nutracéuticos tales como aceites esenciales. Lípidos, antioxidantes, esteroides y terpenoides. La extracción con ultrasonidos permite que las condiciones de proceso sean más suaves que las de los procesos de extracción con disolventes tradicionales, por lo que están recomendada para las sustancias termolábiles [1].

### 2.1.3. Microondas.

Las microondas son ondas electromagnéticas que interactúan con la materia, en concreto con las moléculas polares, para generar calor. Las microondas penetran en el agua y en las matrices biológicas, calentando el conjunto de forma homogénea. La radiación produce el sobrecalentamiento del agua que contienen las células de los vegetales y causa la ruptura de la pared celular, facilitando la transferencia al exterior de las sustancias objetivo, contenidas en el extractor, y la penetración del disolvente en la matriz vegetal. Las microondas pueden por tanto mejorar los rendimientos del proceso de extracción de nutraceuticos. De esta forma, se reduce el volumen del disolvente requerido y el tiempo de proceso necesario [1].

La eficacia depende principalmente de la polaridad del disolvente y de la distribución de tamaños de partícula del material vegetal. Puede ser aplicada para extraer componentes polares, pero no es adecuada para materiales secos o en el caso de emplear disolventes no polares sobre matrices demasiado húmedas. Los disolventes polares más empleados son: el agua, el metanol y el etanol [1].

La técnica que empleamos es “**Extracción Soxhlet**” debido a que el equipo de extracción microondas mediante el cual queríamos realizar el proyecto no se podía conseguir por el costo que éste suponía [Anexo V]. Esta extracción consiste en el siguiente equipamiento:

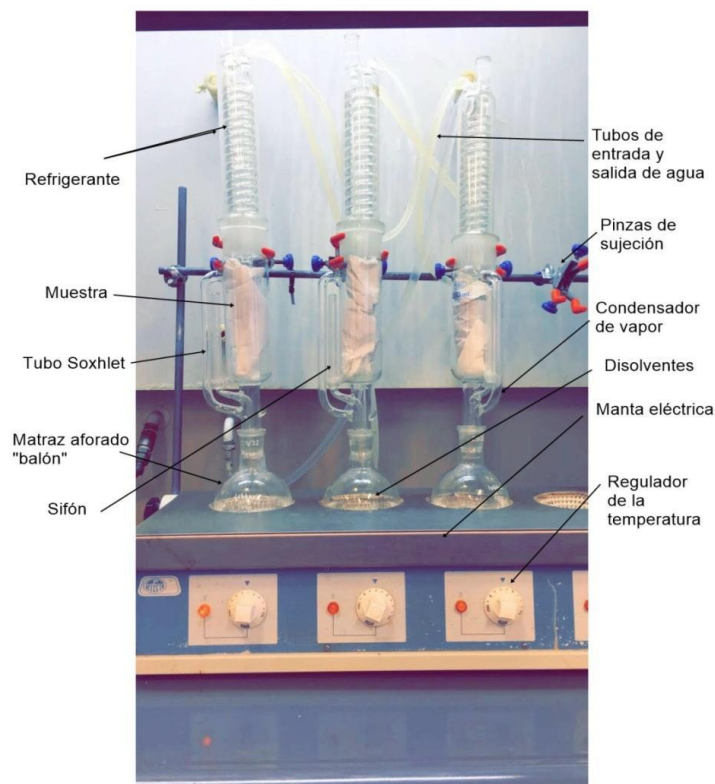


Figura 42. Partes extracción Soxhlet. [Anexo VI]

## 2.2. Extracci3n utilizando diferentes disolventes y composiciones.

Como nuestro objetivo se basa en la valorizaci3n de residuos vitivin3colas, se realizan varios ensayos del proceso de extracci3n, donde se modifica el tipo de disolvente utilizado para ello y el tiempo que est3 la extracci3n para la obtenci3n de los compuestos polifen3licos. Esto se debe a que depende de los disolventes que utilizemos y el tiempo que dure la extracci3n variar3 la cantidad de compuestos polifen3licos en la muestra. Para ello, en la siguiente tabla se exponen los disolventes y tiempo utilizados para una disoluci3n de 250 mL.

Emplearemos alcohol et3lico absoluto [Anexo VII] y agua destilada [36].

Ensayo	Tipo de disolvente (% v/v)	Tiempo extracci3n (horas)
1	etOH: H2O (15:85)	3
2	etOH: H2O (50:50)	3
3	etOH: H2O (75:25)	3

Tabla 6. Porcentajes de disolventes para la extracci3n.

El etanol empleado tiene las siguientes caracter3sticas:

<b>vapor density</b>	1.59 (vs air)
<b>vapor pressure</b>	44.6 mmHg ( 20 °C)
<b>assay</b>	≥99.8% (v/v)
<b>autoignition temp.</b>	683 °F
<b>expl. lim.</b>	19 %, 60 °F
<b>impurities</b>	≤0.0005% non volatile
	≤0.05% water (Karl Fischer)
<b>bp</b>	78 °C(lit.)
<b>mp</b>	-114 °C(lit.)
<b>density</b>	0.789 g/mL at 25 °C(lit.)

Tabla 7. Propiedades etanol.

La extracci3n se lleva a cabo en la campana de gases debido al tipo de disolvente empleado. Se realizan los tres ensayos a la vez para poder optimizar el tiempo y tener las muestras al mismo tiempo y poder compararlas para observar las diferencias. El ensayo 3 es el que antes "sifona" debido a que contiene mayor parte del compuesto etanol, que es el que antes se evapora.

### 3. PURIFICACIÓN

#### 3.1. Destilación rotatoria.

La destilación es una técnica que nos permite separar mezclas, comúnmente líquidas, de sustancias que tienen distintos puntos de ebullición. Cuanto mayor sea la diferencia entre los puntos de ebullición de las sustancias de la mezcla, más eficaz será la separación de sus componentes; es decir, los componentes se obtendrán con un mayor grado de pureza.

Un líquido entra en ebullición cuando al calentarlo su presión de vapor se iguala a la presión atmosférica. En una destilación a vacío la presión en el interior del equipo se hace menor a la atmosférica con el objeto de que los componentes de la mezcla a separar destilen a una temperatura inferior a su punto de ebullición normal [37].

La destilación rotatoria es un tipo de destilación que se realiza en equipos denominados rotavapores y se usa para eliminar con rapidez el disolvente de una disolución en la que se encuentra presente un soluto poco volátil habitualmente a temperaturas próximas a la temperatura ambiente, con lo que se minimiza el riesgo de descomposición del producto de interés que queda en el matraz de destilación [37].

El rotavapor lleva incorporado un motor rotatorio que hace girar el matraz y evita que el disolvente salte violentamente mientras se aplica vacío. Este mecanismo, permite que el líquido interior humedezca una mayor superficie de matraz y contribuye a que la evaporación se realice de manera controlada. El matraz de destilación puede calentarse externamente mediante un baño termostático de agua. Para facilitar la colocación del matraz el tubo y su introducción en el baño de agua, el rotavapor está unido a un soporte metálico que, mediante un gato, permite subir y bajar todo el montaje [37]. Es importante, el punto de ebullición del disolvente que se va a eliminar para no sobrecalentar ni calentar demasiado poco el baño de agua.

## 4. ANÁLISIS CUANTITATIVO

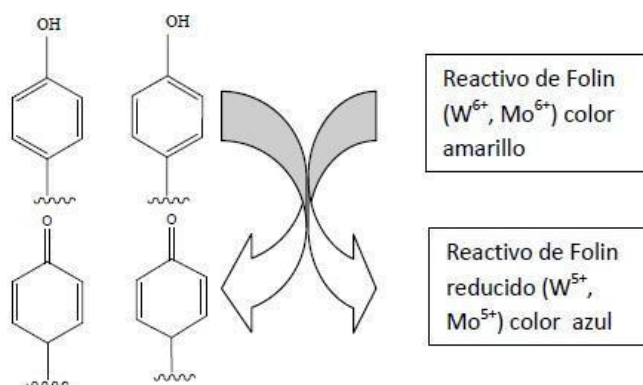
### 4.1. Espectrofotometría método Folin-Ciocalteu.

En este apartado analizaremos el método por el cual hemos determinado el contenido de polifenoles totales empleando el método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu después de la extracción orgánica Soxhlet de los residuos vitivinícolas.

#### 4.1.1 Fundamento teórico.

El ensayo Folin-Ciocalteu se utiliza como medida del contenido en compuestos fenólicos totales en productos vegetales. Se basa en que los compuestos fenólicos reaccionan con el reactivo de Folin-Ciocalteu, a pH básico, dando lugar a una coloración azul susceptible de ser determinada espectrofotométricamente a 765 nm. Este reactivo contiene una mezcla de wolframato sódico y molibdato sódico en ácido fosfórico y reacciona con los compuestos fenólicos presentes en la muestra [12].

El ácido fosfomolibdotúngstico (formado por las dos sales en el medio ácido), de color amarillo, al ser reducido por los grupos fenólicos da lugar a un complejo de color azul intenso, cuya intensidad es la que medimos para evaluar el contenido en polifenoles (figura siguiente) [12].

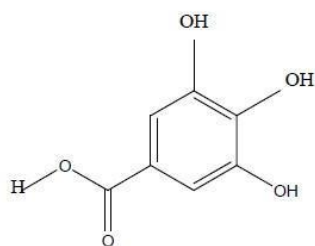


**Figura 43. Mecanismo de acción del reactivo de Folin-Ciocalteu.**

El mecanismo de reacción es una reacción redox, por lo que además puede considerarse también, como un método de medida de la actividad antioxidante total.

La oxidación de los polifenoles presentes en la muestra, causa la aparición de una coloración azulada que presenta un máximo de absorción a 765 nm, y que se cuantifica por espectrofotometría en base a una recta patrón de ácido gálico (figura 18). Se trata de un método preciso y sensible, que puede padecer numerosas variaciones, fundamentalmente en lo relativo a los volúmenes utilizados de la muestra a analizar, concentración de reactivos y tiempo de reacción [12].





**Figura 44. Ácido gálico.**

También se pueden producir variaciones en el modo de expresar los resultados, sin embargo, el patrón recomendado es el ácido gálico. Este ensayo de análisis de los polifenoles totales, se utiliza con frecuencia en el estudio de las propiedades antioxidantes de alimentos vegetales, como zumos de fruta, al tratarse de un parámetro que generalmente, muestra una estrecha correlación con los diferentes métodos de medición de la actividad antioxidante [12].

#### 4.2. Materiales y reactivos.

Reactivos químicos	Material e instrumentación
Ácido gálico [Anexo VIII]	Espectrofotómetro UV-Visible
Metanol [Anexo IX]	Balanza analítica
Agua destilada	Centrífuga
Reactivo de Folin-Ciocalteu [Anexo X]	Agita tubos (vórtex)
Carbonato sódico 7.5% [Anexo XI]	Matraces aforados 25 mL y 10 mL
Fluoruro de Sodio [Anexo XII]	Vasos de precipitados 50 mL
	Pipetas
	Tubos de ensayo y centrífuga
	Cubetas de plástico 3 mL espectrofotometría

**Tabla 8. Materiales y reactivos.**

### 4.3. Procedimiento experimental.

En primer lugar, preparamos una disolución patrón del reactivo de ácido gálico. En este caso, 100 mg/L de disolución madre. Una vez la tenemos preparada, se toma 10 mL de ésta de concentraciones crecientes de ácido gálico entre un intervalo de 0 a 16 ppm, especificado en la siguiente tabla.

Número de muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Reactivo (ppm)	0	2	4	6	8	10	12	14	16
Ácido gálico (mL)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1	1.2	1.4	1.6
Agua (mL)	10	9.8	9.6	9.4	9.2	9	8.8	8.6	8.4

Tabla 9. Composiciones de las muestras curva patrón.

Seguidamente, después de realizar las disoluciones correctamente y transcurridos 8 minutos en la oscuridad para estabilizar la reacción, se mide la absorbancia a 765 nm creando un blanco primero. Las absorbancias están recogidas en siguiente tabla.

Concentración (ppm)	Absorbancia
0	0
2	0,123
4	0,249
6	0,332
8	0,421
10	0,531
12	0,6
14	0,67
16	0,75

Tabla 10. Datos recta de calibrado.

Donde obtenemos una recta de calibrado [Anexo XIII] para calcular luego la cantidad de polifenoles en la muestra.

$$y=0,0462x+0,039$$

$$R^2 = 0,9911$$

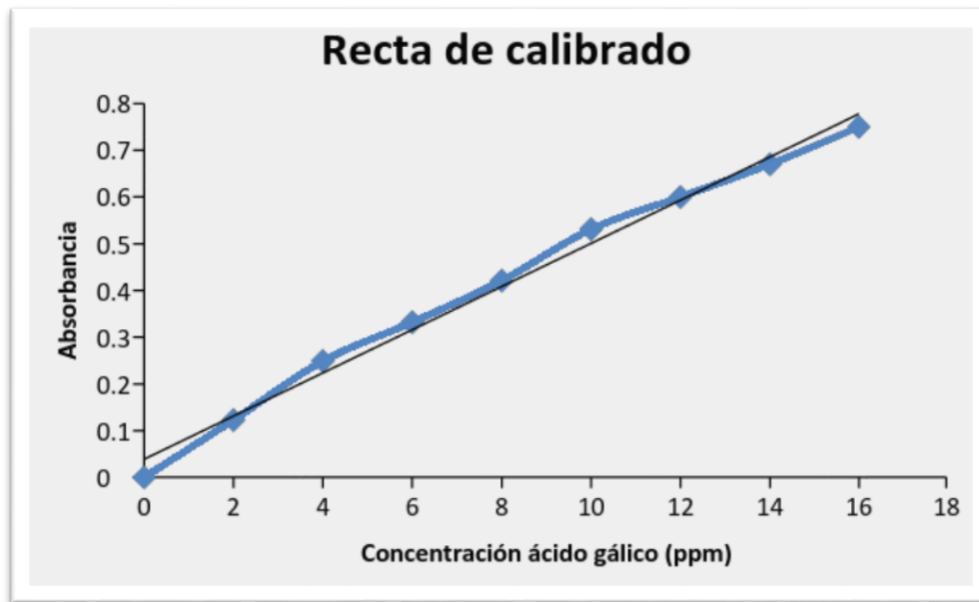


Figura 45. Recta patrón ácido gálico.

Empaquetamos muestra de bagazo de un peso de 40 gramos en papel de filtro para meterlos en el tubo Soxhlet y poder iniciar la extracción. Una vez obtenemos los extractos que queremos, con el objetivo de recuperar los eluyentes empleados, pasamos la muestra por un rotavapor para concentrarla.



Figura 46. Productos después de la extracción.

Seguidamente seguiremos los posteriores pasos:

- Preparación del extracto de polifenoles de la muestra de zumo

Para la extracción de los compuestos fenólicos de la muestra del bagazo se seguirá la metodología propuesta por Tomás-Barberán et al., 2001. [12].

1. En un tubo tomar la cantidad adecuada de muestra de bagazo y añadir metanol en relación 1:2.
2. Adicionar NaF 2mM para inactivar la enzima polifenol oxidasa y prevenir la degradación de los polifenoles durante el ensayo.
3. Homogeneizar el contenido de los tubos en el vortex y centrifugar a 10000 rpm durante 15 minutos a 10°C.
4. Recuperar el sobrenadante.

Así pues, una vez obtengamos el sobrenadante de las muestras obtenidas después del proceso de extracción, concentración y centrifugación, pasaremos a la determinación de los polifenoles de nuestras muestras con diferentes disolventes y composiciones.

- Determinación de polifenoles en la muestra y en los patrones de ácido gálico [12]

1. Tomar 250  $\mu$ L de cada disolución patrón de ácido gálico o del sobrenadante procedente de la extracción de los compuestos polifenólicos en la muestra y colocarlos en matraces aforados de 25 mL.
2. Añadir 15 mL de agua destilada y 1,25 mL de reactivo de Folin-Ciocalteu.
3. Homogeneizar el contenido de los matraces y dejar reposar 8 minutos en oscuridad.
4. Transcurrido este tiempo, adicionar a cada matraz 3,75 mL de la disolución de carbonato sódico al 7,5 % y llevar a un volumen de 25 mL con agua destilada.
5. Homogeneizar los matraces y mantener en oscuridad a temperatura ambiente durante 2 horas.
6. Medir la absorbancia a 765 nm.

Se puede observar visualmente que, transcurridas dos horas, los matraces presentan un color azul a comparación del color que presentaban al principio (amarillo). Esto, es debido a la reacción del carbonato sódico y el reactivo de Folin-Ciocalteu en la oscuridad.

Una vez realizados los pasos anteriores, los resultados obtenidos son:

<b>Ensayo</b>	<b>Tipo de disolvente (% v/v)</b>	<b>Tiempo extracción (horas)</b>	<b>Absorbancia (nm)</b>	<b>Concentración polifenoles en ppm</b>
1	etOH: H2O (15:85)	3	0.123	1.8260
2	etOH: H2O (50:50)	3	0.241	4.3913
3	etOH: H2O (75:25)	3	0.215	3.8260

**Tabla 11. Resultados de la extracción Soxhlet.**

Si observamos la tabla, podemos concluir que la muestra que contiene más cantidad de compuestos polifenólicos, será aquella que ha utilizado el 50% en volumen de disolvente, ya que posee mayor concentración de polifenoles.

## 5. FILMS

### 5.1. Materiales.

Los materiales empleados en la elaboración de un film de plástico son:

- PLA; Ingeo™ Biopolymer 6201D de NatureWorks LLC con las siguientes propiedades. [Anexo XIV ]

PROPIEDADES FÍSICAS	Ingeo 6201D	Método ASTM
Peso específico	1.24	D792
Viscosidad relativa	3.1	CD Internal Viscotek Method
Índice de fusión, g/10 min (210°C)	15-30	D1238
Densidad a fusión (230°C)	1.08	
Temperatura de transición vítrea (°C)	55-60	D3417
Temperatura de fusión cristalina (°C)	155-170	D3418
PROPIEDADES DE LA FIBRA TÍPICA		
Denier por filamento	≥0.5 dpf	g/9000 m
Tenacidad (g/d)	2.5-5.0	D2256/D3822
Elongación (%)	10-70	D2256/D3822
Módulo(g/d)	30-40	D2256-D3822
Contracción en agua hirviendo (%)	5-15	D2102
Contracción en aire caliente (%) (130°C. 10 min)	5-15	D2102

Tabla 12. Especificaciones del PLA.

- Extractos polifenólicos obtenidos anteriormente.



Figura 47. PLA.

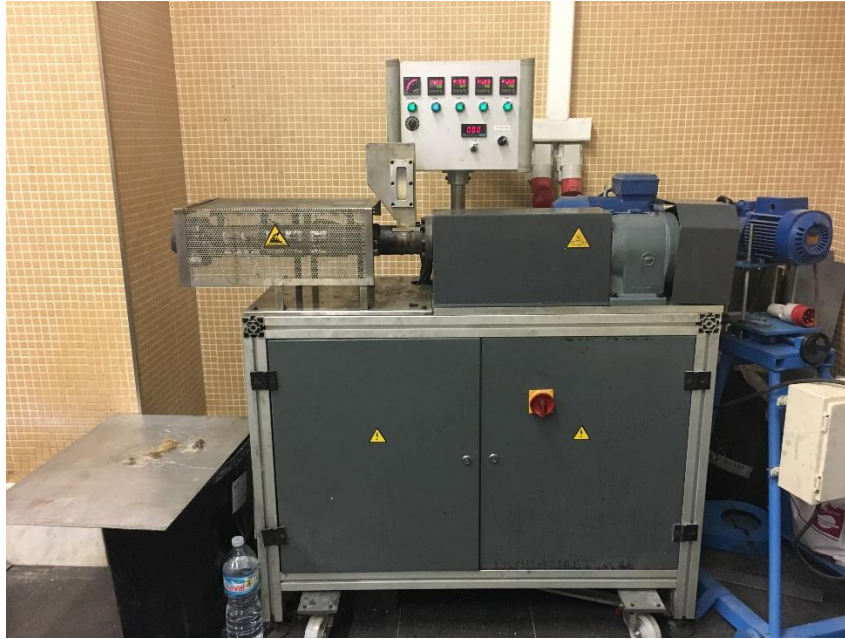


Figura 48. Extractos polifenólicos.

## 5.2. Procedimiento experimental.

### 5.2.1. Extrusora.

El proceso de extrusión, se trata de un proceso en continuo que se utiliza para la obtención de materiales con sección constante. En esta ocasión, el proceso de extrusión se ha llevado a cabo para garantizar el correcto mezclado entre los antioxidantes y la matriz polimérica. El procedimiento se ha llevado a cabo en una extrusora de doble husillo corrotante de DUPRA S.A. (Castalla, España) como la mostrada en la siguiente imagen.



**Figura 49. Extrusora de doble husillo de DUPRA S.A.**

Antes de poner el material en la apertura de la extrusora mezclamos gránulos de PLA con los extractos polifenólicos de la siguiente forma:

Para la preparación de un total de 1200 g de compuesto, los gránulos del ácido poliláctico se mezclan de forma manual con los extractos polifenólicos con un porcentaje en peso de 2% y 5%. El proceso de homogeneización se garantizará tras el propio proceso de extrusión en la extrusora como se ve en la figura anterior.

Se procede a preparar tres compuestos diferentes.

- PLA sin polifenoles.
- PLA al 2% de polifenoles.
- PLA al 5% de polifenoles.

El polímero termoplàstic se introduce a través de la tolva en la zona de dosificació de la extrusora. El perfil de temperatures del husillo corrotante se divide en cuatro zonas, cuyas temperaturas de trabajo serán de 175, 180, 182.5 y 185 °C respectivamente. Estas temperaturas se basan en experiencias previas y teniendo en cuenta que el PLA posee una temperatura de fusión de 165°C. La extrusora cuenta con dos boquillas de salida de 3 mm de espesor, por donde saldrá el material polimérico para su posterior enfriamiento hasta temperatura ambiente.



**Figura 50. Polímero resultante del proceso de extrusión.**

### **5.2.2. Pelletizadora**

En esta etapa lo que queremos conseguir es trocear el material hasta obtener pellets del material virgen y de los compuestos con el film de garantizar posteriormente su entrada en la maquina inyectora de films.



**Figura 51. Pellets de PLA obtenidos.**



### 5.2.3. Extrusión de film

El proceso de extrusión de films es uno de los métodos principales para la transformación de los materiales plásticos.

El equipo de inyección está formado por los siguientes componentes:

- Husillo de extrusión donde se garantizará la fusión de los componentes.
- Boquilla para films hasta 200 mm de ancho.
- Calandrado para la regulación del espesor de films desde 2 mm hasta 100 micras.



**Figura 52. Equipo de extrusión de film.**

La temperatura de extrusión en este caso se ha aumentado hasta los 215°C para garantizar una mayor fluidez para el proceso de filmado. El equipo extruye los pellets obtenidos a 60 rpm. Tras el proceso de filmado, con el fin de garantizar films de espesores entre los 50 y los 100 micras, se utiliza una velocidad de calandrado de 2.4 mm/min. Finalmente se trabaja sin fuerza de arrastre.



Figura 53. Parámetros utilizados en el equipo.



Figura 54. Film obtenido.

### 5.3. Técnicas experimentales.

A continuación, se detallan las técnicas empleadas para la caracterización del material polimérico para observar como modifican las propiedades de dicho material cuando se le añade un aditivo. En este caso los aditivos son, antioxidantes, más concreto, polifenoles.

#### 5.3.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Es una técnica muy empleada que consiste en estudiar el comportamiento del polímero cuando se somete a calentamientos y analizar las transiciones térmicas del material. Es decir, determinamos parámetros termofísicos como; entalpías, transiciones de estado, etc.

El registro de DSC se ha realizado con una célula de medida Mettler-Toledo 821 (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Switzerland). La calorimetría diferencial de barrido pertenece al conjunto de técnicas de análisis térmico integrables de la serie STAR e2000.

Para el análisis se ha utilizado una cantidad de material de PLA en forma de granza entre los 5 y los 10 mg. Como crisoles de medida se han utilizado crisoles estándar de aluminio, de volumen neto 40 ml, con tapa de aluminio y con capacidad de sellado para evitar pérdidas de muestra. El gas de purga que se emplea es nitrógeno, con un caudal de 66 ml/min.

La calibración periódica de la célula DSC se realiza con el empleo de patrones de Indio y Zinc, además de contar con puntos y entalpías de fusión, valores perfectamente conocidos. Así pues a la muestra se le aplica un ciclo térmico dinámico donde la temperatura oscila entre los 30°C y 350°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

CARACTERÍSTICA	VALOR
Rango de temperatura	-50°C hasta 700°C
Precisión en temperatura	± 0.2°C
Reproducibilidad temperatura	± 0.1°C
Velocidad de calentamiento	0 (con.Isotérmicas) hasta 100°C/min
Velocidad de enfriamiento (aire)	Máx T hasta 100°C en 8-9 min
Velocidad de enfriamiento (N <sub>2</sub> liq.)	100°C hasta -100°C en 15 min
Precisión medidas de entalpía	± 2%
Tipo de sensor	Cerámico
Constante de tiempo de señal	2.3 s
Rango de medidas 100°C	± 350 mW
Rango de medidas 300°C	± 250 mW
Rango de medidas 700°C	± 200 mW

Tabla 13. Características del equipo DSC.



Figura 55. Equipo DSC del laboratorio.

### 5.3.2. Análisis termogravimétrico (TGA).

La técnica de análisis termogravimétrico consiste en controlar la cantidad de masa de muestra respecto del tiempo y/o de la temperatura en una atmosfera controlada. Se trata de un método para analizar la composición del material y estabilidad. Se trata de una técnica que es especialmente utilizada en los estudios de análisis térmico, estudia el curso de los procesos de degradación de los materiales poliméricos identificando los diferentes procesos que ocurren en la muestra.

Los registros TGA se han realizado con una célula de medida Mettler-Toledo TGA/SDTA 851 (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Switzerland), perteneciente al conjunto de módulos de Análisis Térmico integrables de la serie STAR e-2000. El horno que se emplea en este equipo es de tipo horizontal. Los crisoles portamuestras utilizados en el ensayo son de grafito. El programa térmico que se emplea, se ha configurado entre un rango de temperaturas de 30°C y 700°C a 20°C/min, en una atmósfera de nitrógeno con un caudal de 66 ml/min. El equipo que se utiliza en el ensayo se puede observar en la siguiente figura.



Figura 56. Equipo ensayo TGA tipo TGA/SDTA 851.

Las características técnicas de la balanza termogravimétrica se representan en la siguiente tabla:

CARACTERÍSTICA	VALOR
Rango de temperatura	T amb hasta 1100°C
Precisión en temperatura	± 0.25°C
Reproducibilidad temperatura	± 0.15°C
Velocidad de calentamiento	T amb hasta 1100°C en 5 min
Velocidad de enfriamiento	1000°C hasta 100°C en 20 min
Rango de medidas balanza	1g o 5g
Resolución balanza	1.0 mg
Resolución SDTA	0.005°C
Ruido SDTA	0.01°C
Constante de tiempo de señal SDTA	15 s

Tabla 14. Características técnicas del equipo TGA.

### 5.3.3. Degradación film de plástico.

El método de ensayo descrito en la norma internacional UNE-EN ISO 20200:2015, determina el grado de desintegración de materiales plásticos cuando se exponen a un ambiente de compostaje. El método es simple y poco costoso, no requiere biorreactores especiales y está adaptado para utilizarse en cualquier laboratorio general. Requiere el uso de un residuo sólido sintético normalizado y homogéneo. Los componentes del residuo sintético son productos secos, limpios y seguros que pueden almacenarse en un laboratorio sin olores ni riesgos para la salud [Anexo IV].

### 5.3.4. Colorimetría.

Se realiza un estudio del color para medir los cambios estéticos en el polímero con antioxidantes comparado con el polímero virgen. Los parámetros que se miden son:

- **Parámetro  $a^*$** : Este parámetro hace referencia al color magenta y de cómo la muestra se aproxima a este color. A medida que aumenta el valor de  $a^*$ , indica que la muestra obtiene un tono más rojizo.
- **Parámetro  $b^*$** : De igual modo que el parámetro  $a^*$ , este, indica el color amarillo (amarillamiento).
- **YI313**: Es el factor de medir el amarillamiento de una muestra. Es una indicación del grado en que la superficie de la muestra es diferente del blanco ideal en el sentido del amarillo. Cuando la diferencia desde el blanco ideal se incrementa, el índice de amarillamiento (YI) (en valor absoluto) se incrementa.
- **Parámetro  $L^*$  (luminancia)**: Se entiende que es la relación que existe entre la intensidad luminosa y la superficie proyectada de manera perpendicular al plano. En muestras opacas mide el grado de brillantez.

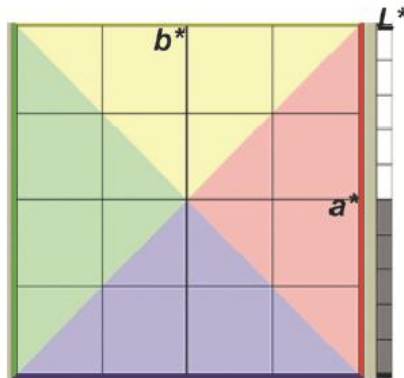


Figura 57. Gráfico situación de los parámetros de colorimetría.

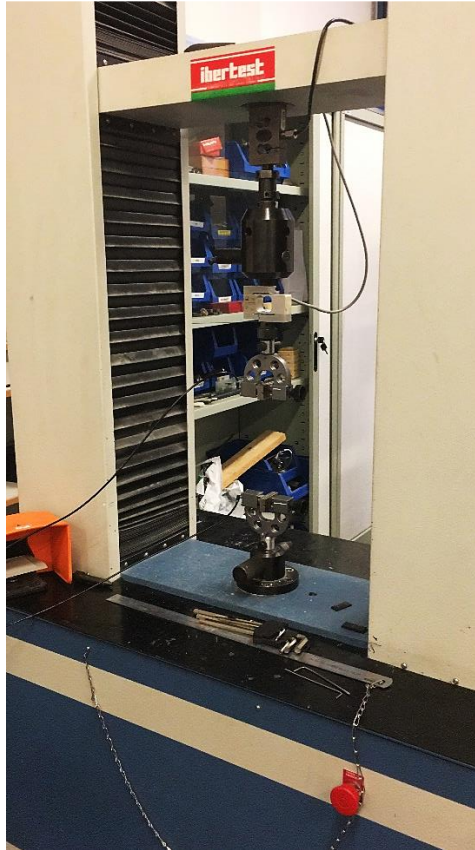
### 5.3.5. Ensayo de tracción.

Cabe recordar que la principal atención de este proyecto se basa en la aplicación de antioxidantes naturales obtenidos a partir de residuos de uva. En primer lugar se ha detallado la aplicación dentro de la industria cosmética, y en este segundo apartado, se ha comprobado su eficiencia como antioxidante para la industria polimérica. Aunque la efectividad y eficiencia de la aplicación del uso de antioxidantes ha sido demostrada mediante la aplicación de técnicas de caracterización térmica como el DSC o el TGA, a continuación se desea ampliar el conocimiento sobre cómo influye la adición de extractos de antioxidantes naturales, desde el punto de vista mecánico. Por esta razón se plantea la realización de ensayos mecánicos.

El ensayo de tracción, es una de las técnicas más empleadas para caracterizar el comportamiento mecánico de un material. Se dispone la muestra de sección constante y la máquina se encarga de aplicarle una fuerza, a una velocidad constante, así el material experimenta una deformación hasta llegar a romperse. El ensayo de tracción se ha llevado a cabo mediante la misma máquina electromecánica de tracción Elib 50 (S.A.E. Ibertest,

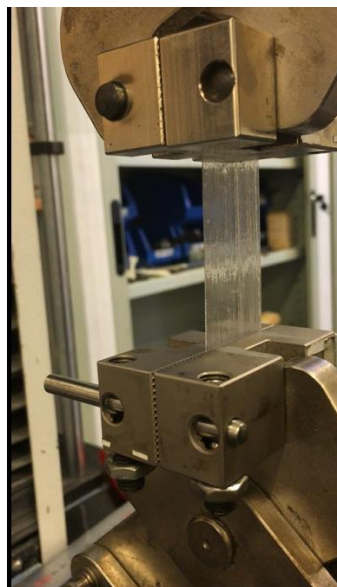


Madrid, España) siguiendo las directrices de la normativa UNE-EN ISO 527-4:1997. “Plásticos. Determinación de las propiedades de tracción.”.



**Figura 58. Máquina electromecánica de tracción Elib 50.**

El acople utilizado para realizar el ensayo de tracción es el que se muestra en la siguiente imagen:



**Figura 59. Acople del ensayo de tracción del PLA.**

## 6. CREMA HIDRATANTE

### 6.1. Estudio de las aplicaciones para la industria cosmética.

Con los extractos de compuestos polifenólicos obtenidos, procederemos a elaborar nuestra propia crema incluyendo cantidades de éstos. Para ello, escogemos la muestra que más cantidad de polifenoles contiene, aquella que se ha obtenido mediante el empleo del 50% en volumen de cada disolvente.

<b>Materiales empleados</b>
Aceites sólidos: Coco, karité, cacao
Aceites líquidos: Rosa mosqueta
Cera de abeja
Extractos polifenólicos
Agua destilada
Aceites esenciales
Aceite de vaselina (Prolabo)

**Tabla 15. Materiales elaboración crema hidratante.**

El procedimiento para la obtención de la crema hidratante nutritiva es:

1. En primer lugar, utilizaremos un baño maría para deshacer la cera de abeja, que posteriormente la mezclaremos con los aceites. Estos están compuestos por aceites sólidos (aceite de coco o karité) y líquidos (aceite de vaselina (Prolabo) o de rosa de mosqueta). La cantidad empleada de cera de abeja oscila entre 25-30 gr. Por otra parte la cantidad total de aceites será 250 ml (con la proporción de 1/3 de aceite sólido y 2/3 de líquidos).
2. En otro recipiente de mezcla 250 mL de agua destilada o agua de rosas con 40 gotas/100 mL crema. Estas gotas serán de los aceites esenciales (polifenoles en este caso).
3. Con el empleo de una batidora, vamos echando el vaso que contiene los aceites sobre el vaso que contiene el agua a la vez que batimos, con el propósito de emulsionar la mezcla y que quede una crema hidratante.





**Figura 60. Procedimiento obtención de la crema hidratante.**

Como se puede observar en la anterior ilustración, la primera imagen es la mezcla de cera de abeja con aceites sólidos en el baño maría, ya que tenemos que hacer líquida la cera, ya que venía en estado sólido. Una vez juntos, los mezclamos para que se quede una mezcla homogénea. En la segunda imagen, observamos la mezcla de agua destilada con agua de rosas siendo batida para que quede mezclado.

Por último, la última imagen es la crema que obtenemos después de emulsionar las grasas. Como podemos ver, tiene un aspecto claro y textura suave.

Con estas cantidades empleadas de reactivos hemos obtenido un total de 456 gr de crema.

# IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 1. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

A continuación se muestran las figuras de los DSC obtenidos para cada muestra.

#### 1.1. DSC PLA sin aditivo.

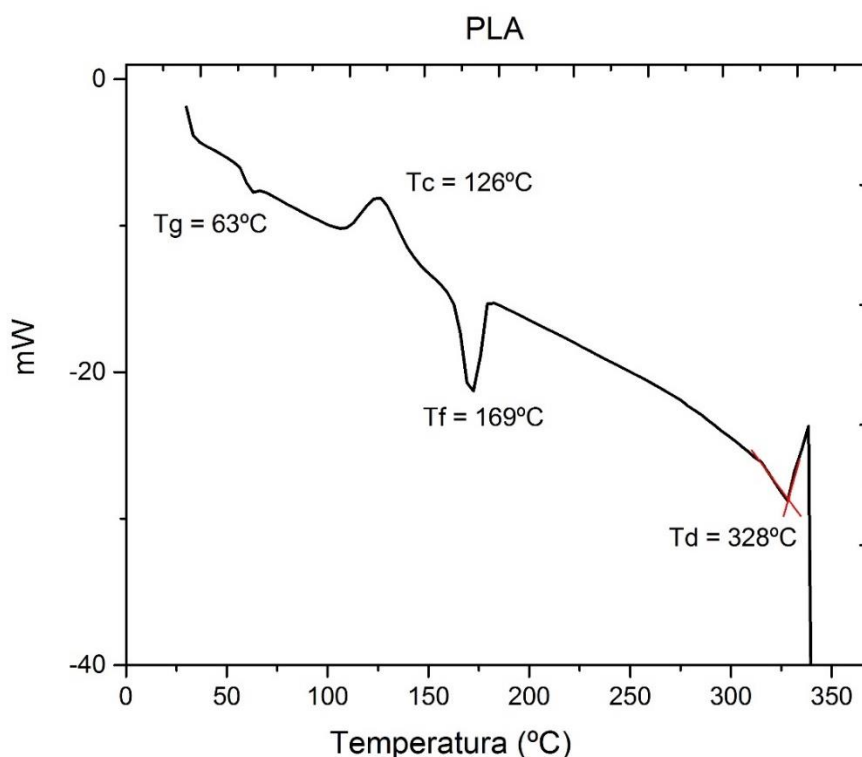


Figura 61. DSC del PLA virgen.

En cuanto a la calorimetría referente al PLA sin aditivos, el gráfico del DSC obtenido nos muestra las transiciones térmicas. La primera de ellas, se observa mediante un escalón en la línea correspondiente a la transición vítrea del material ( $T_g$ ) a una temperatura de 63°C. Dicha transición vítrea implica la temperatura a partir de la cual el material pierde propiedades mecánicas aumentando su ductilidad.

La siguiente transición térmica del PLA aparece a una temperatura de 126°C. Dicha temperatura corresponde al pico de recristalización en frío ( $T_c$ ). Esta transición exotérmica surge como motivo de la reestructuración del material de un estado amorfo a un estado semicristalino, con mayor ordenamiento de las moléculas.

La tercera transición térmica aparece a una temperatura de 169°C, esta hace referencia a la temperatura de fusión ( $T_f$ ) del PLA. Esta temperatura es de vital importancia para el

procesado del material. A partir de esta temperatura se aplicarán los sistemas de procesado más comunes en termoplásticos. Finalmente, se puede observar en un escalón de la línea base exotérmico. Este último escalón corresponde a la temperatura de degradación del material ( $T_d$ ). Para el PLA, esta temperatura se sitúa en torno a los  $328^{\circ}\text{C}$ , lo que implica que el material podrá ser procesado entre el rango de temperaturas comprendido entre los  $169^{\circ}\text{C}$  y los  $328^{\circ}\text{C}$ . Además, hay que tener en cuenta que acercarse demasiado a la temperatura de degradación durante el procesado puede provocar la termooxidación de las moléculas poliméricas.

## 1.2. DSC PLA 2% antioxidantes.

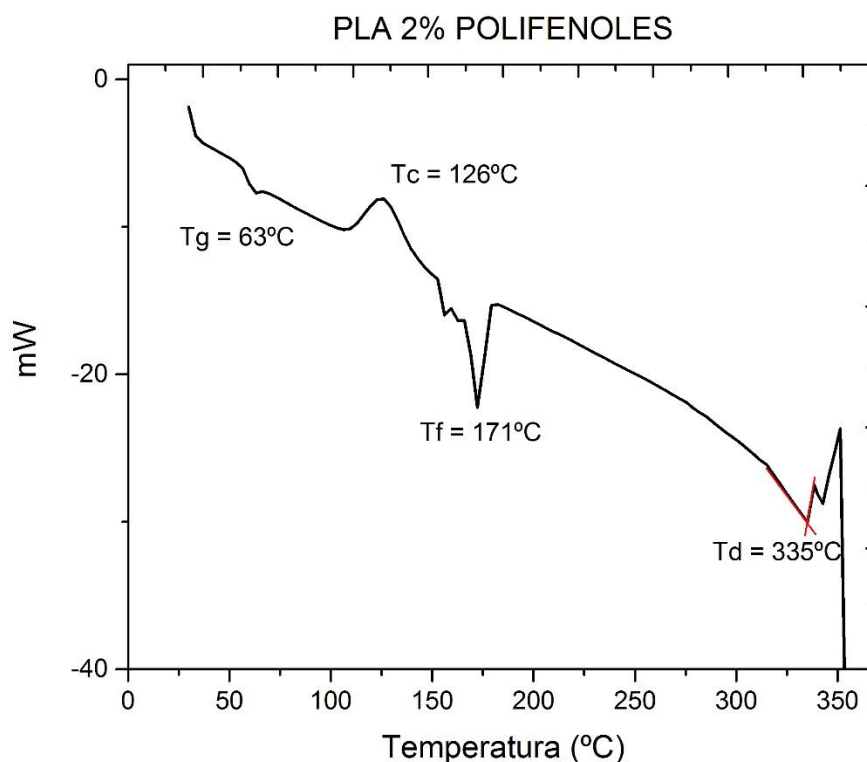


Figura 62. DSC del PLA 2% polifenoles.

El DSC de PLA con un 2% antioxidantes, nos muestra las cuatro transiciones térmicas al igual que presenta el PLA sin aditivos. El primer escalón es donde da lugar la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), que aparece a una temperatura de  $63^{\circ}\text{C}$ , la misma que PLA. Como hemos mencionado antes, esta transición representa la pérdida de propiedades mecánicas del material polimérico, aumentando así su ductilidad.

A una temperatura de  $126^{\circ}\text{C}$  aparece un pico que corresponde a la temperatura de recristalización en frío ( $T_c$ ), donde ocurre una reestructuración de las moléculas del material polimérico, pasando de un estado amorfo, a una estructura semicristalina. Las moléculas presentan mayor ordenamiento en la estructura.

La tercera transición térmica aparece a una temperatura de 171°C, esta hace referencia a la temperatura de fusión ( $T_f$ ) del PLA con un 2% de antioxidantes. Esta temperatura es de vital importancia para el procesado del material, como ya hemos dicho, ya que a partir de esta temperatura se aplicarán los sistemas de procesado de termoplásticos. Finalmente el último escalón corresponde a la temperatura de degradación del material ( $T_d$ ). Esta última temperatura se sitúa en torno a los 335°C, lo que implica que el material podrá ser procesado entre el rango de temperaturas comprendido entre los 171°C y los 335°C.

### 1.3. DSC PLA 5% antioxidantes.

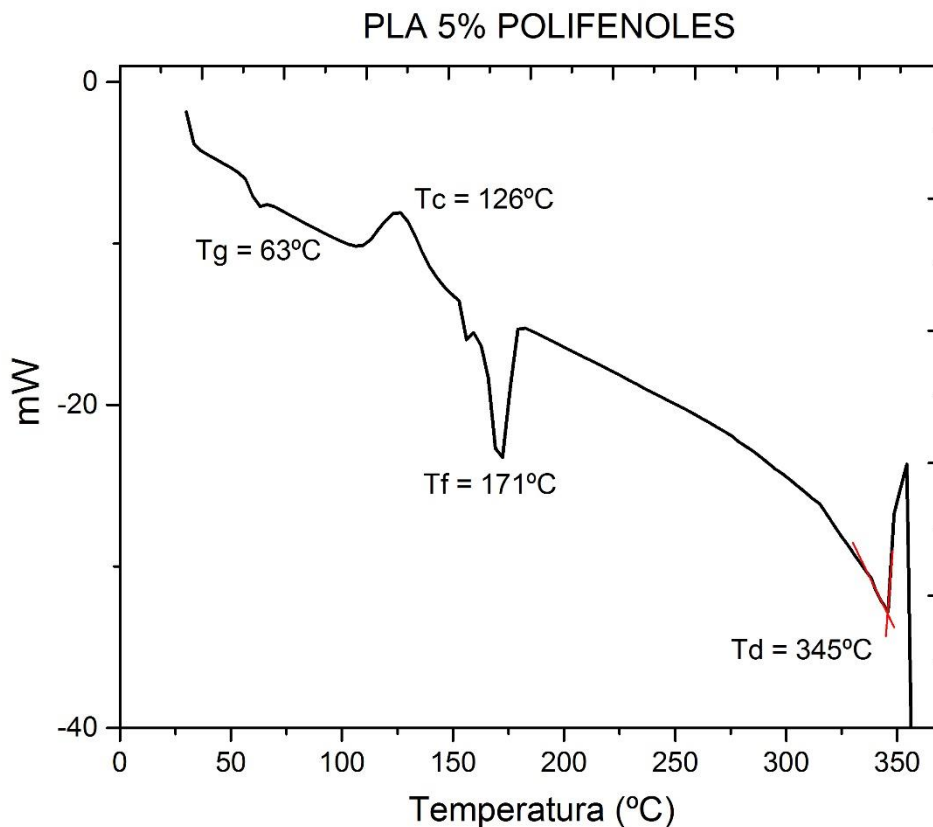


Figura 63. DSC del PLA 5% polifenoles.

En cuanto al DSC de PLA con un 5% antioxidante, se puede observar como las temperaturas de transición vítrea, cristalización y fusión apenas varían respecto al PLA sin antioxidantes. Las temperaturas son, 63°C, 126°C y 171°C respectivamente.

No obstante, se aprecia un aumento de 10 grados en la última transición térmica, la temperatura de degradación, que implica poder trabajar a temperaturas más altas para el procesado de este tipo de termoplástico con el 5% de compuestos fenólicos. Con esto conseguimos trabajar a más temperatura sin llegar a degradar el material polimérico.

Este aumento de la temperatura de trabajo implica un material más fluido y por tanto un menor coste energético durante el procesado.

#### 1.4. DSC comparativo temperatura de degradación.

Finalmente en la siguiente imagen podemos ver la comparativa de los tres ensayos realizados:

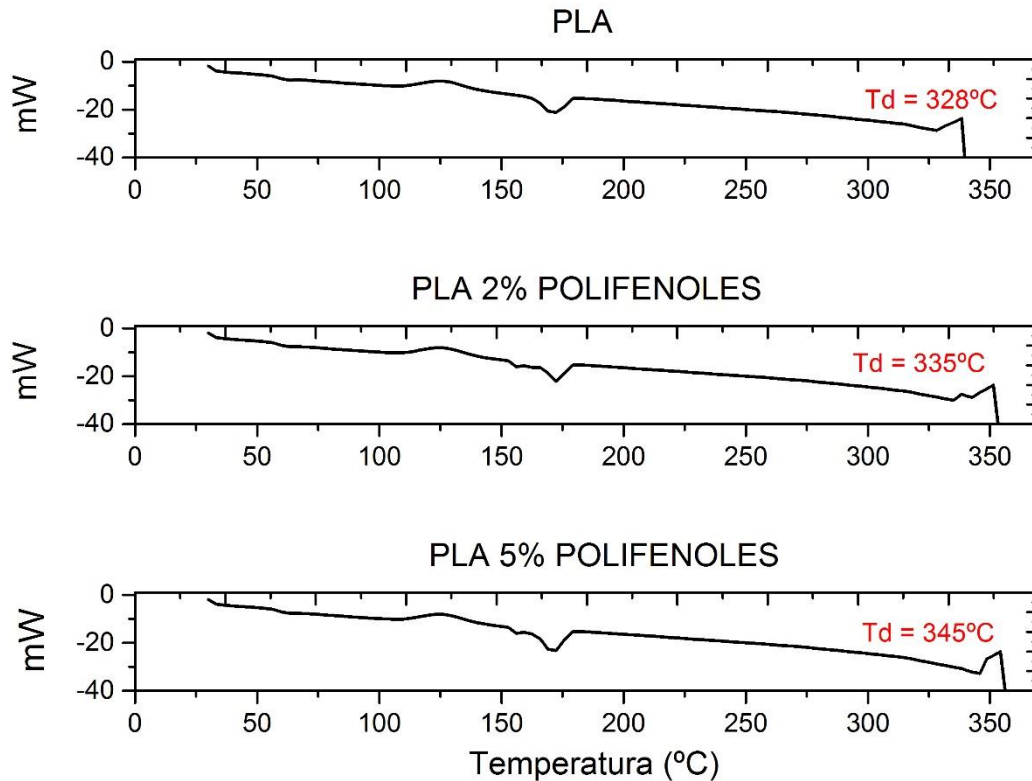


Figura 64. DSC comparativo de la temperatura de degradación.

Con esto, podemos afirmar que a mayor cantidad de aditivo, compuestos fenólicos, presentes en el material polimérico, obtenemos una mayor temperatura de degradación. Estos 17°C que aumentan en comparación con el PLA sin aditivo nos sirven para poder procesar el polímero a mayores temperaturas, por lo que tenemos un mayor rango de temperaturas antes de que el material se degrade. Por lo que obtenemos un mejor resultado en la temperatura de degradación con un PLA al 5% de antioxidantes, ya que las demás transiciones térmicas apenas varían respecto al PLA sin aditivo.

## 2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).

### 2.1. TGA PLA sin aditivo.

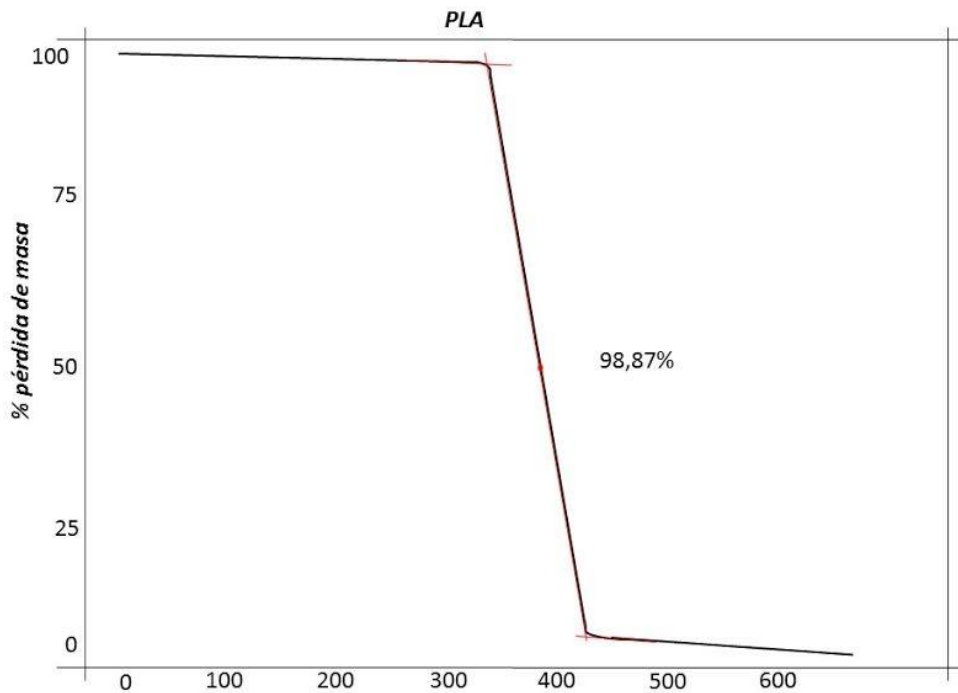


Figura 65. TGA del PLA virgen.

Como podemos observar en el termograma de la figura anterior, el PLA presenta un único escalón que corresponde a la pérdida de masa de las cadenas poliméricas del PLA. Este escalón empieza a una temperatura aproximada de 350°C finalizando a una temperatura de alrededor de 425°C. Durante este proceso de degradación hay una pérdida de más del 98.8% de la masa del polímero en su totalidad. El porcentaje de masa restante, el correspondiente al 1.2%, pertenece a las cenizas y el material inerte que hay presente en el crisol después de alcanzar una temperatura de 700°C.

## 2.2. TGA PLA 2% antioxidantes.

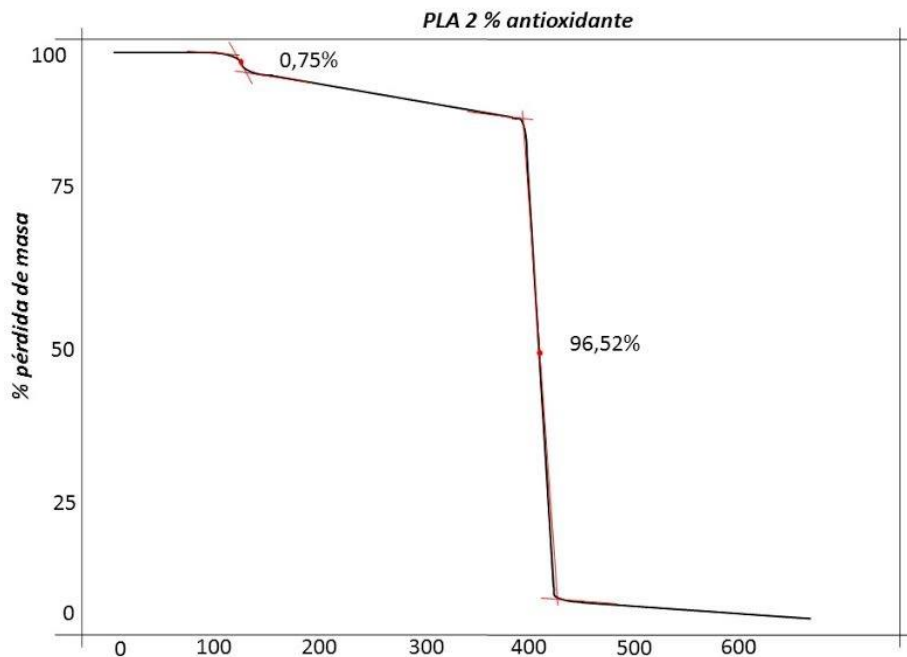


Figura 66. TGA del PLA 2% antioxidante.

Como podemos observar en el termograma, aparecen dos escalones y esto se debe a los polifenoles presentes en el polímero de PLA. El primer escalón, que corresponde a un 0.75% de masa, aparece a una temperatura que oscila aproximadamente de 110-130°C. Este es debido a la volatilización de los polifenoles que hay presentes en la muestra durante el proceso de extrusión.

Esta muestra se procesó con un 2% en peso de PLA, en cambio, en el termograma vemos que el escalón únicamente representa el 0.75%, es decir, que en el proceso de mezclado de antioxidantes con el polímero, realmente no estamos obteniendo un polímero con un 2% de antioxidantes, debido a que parte de estos pueden ser más volátiles y en el proceso de extrusión evaporarse, conllevando así a la pérdida una cantidad. En el segundo escalón a 350°C aproximadamente, el polímero experimenta una pérdida del 96.5% de masa.

Sin embargo, a pesar de la pérdida de polifenoles que experimenta la muestra, podemos comprobar la eficiencia de los compuestos fenólicos, ya que si miramos el TGA de la del PLA sin aditivo, observamos que hay una mayor pérdida de masa en PLA con un 2% de antioxidantes. Con esto decimos que hay un 2.37% menos de pérdida de masa si le añadimos al polímero estos compuestos antioxidantes.



### 2.3. TGA PLA 5% antioxidantes.

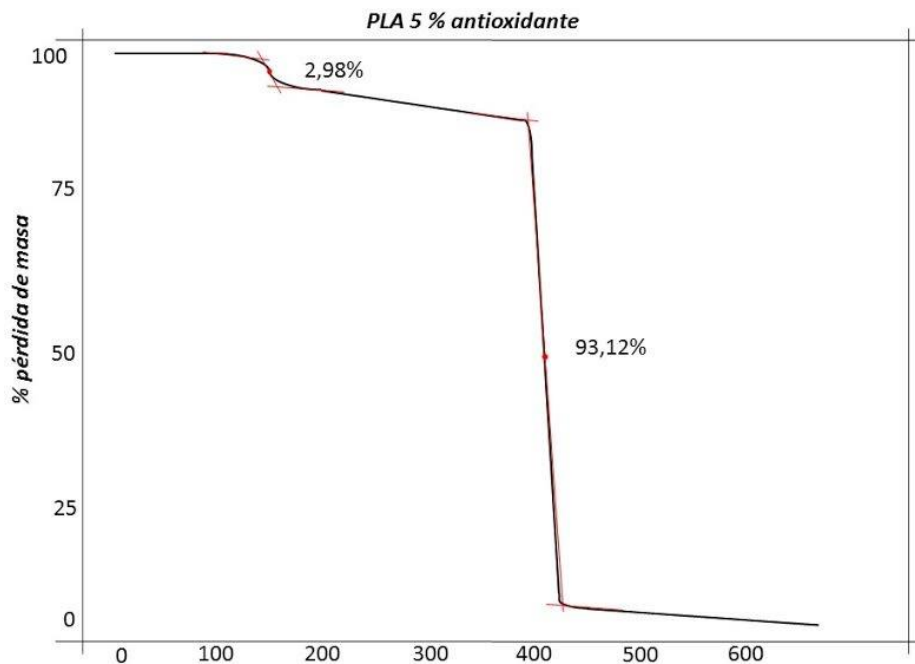


Figura 67. TGA del PLA 5% antioxidante.

Al igual que lo comentado anteriormente, aquí también observamos en el termograma que aparecen dos escalones y esto es debido a los compuestos fenólicos presentes en la muestra de PLA. El primer escalón, que corresponde a un 2.98% de masa, aparece a una temperatura que aproximadamente es de 150°C. Este escalón es debido a que la muestra al contener polifenoles, estos pueden evaporarse durante el proceso de extrusión debido a las temperaturas a las que se trabaja. Esta muestra se procesa con un 5% de antioxidantes en peso en la etapa de extrusión pero como podemos ver en la figura, hay una pérdida de esa masa.

Tomando como referencia el PLA sin aditivos, el PLA con un 5% de antioxidantes, experimenta un valor del 5.82% menor en la pérdida de masa, gracias a los compuestos fenólicos que hemos añadido en el ácido poliláctico. Por lo que, si aumentamos el porcentaje de aditivo que se le añade al polímero, comprobamos que a una temperatura de 350°C aproximadamente, tenemos una menor pérdida de masa con respecto al PLA sin aditivo.

Finalmente se observa que en los tres ensayos coinciden el segundo escalón ya que es a la misma temperatura donde se pierde el mayor porcentaje de masa, siendo esta temperatura de alrededor 350°C.

### 3. COLORIMETRÍA.

De cada muestra se realizan tres pruebas, las cuales obtenemos el promedio:

tipo PLA	L*	a*	b*	YI 313
PLA virgen	73,93	-0,25	2,78	6,28
PLA 2% antioxidante	69,93	0,49	6,91	16,96
PLA 5% antioxidante	62,19	0,98	7,80	21,28

Tabla 16. Resultados ensayo de colorimetría.

Como podemos observar en la tabla anterior, los resultados obtenidos nos indican que a medida que aumentamos la cantidad de antioxidante empleado, la muestra se vuelve menos transparente. Como podemos ver en la figura anterior de los parámetros, el valor de L\* de PLA virgen indica que la muestra es más transparente, es mayor que PLA 5% antioxidante, por lo que el PLA 2% antioxidante reduce un 5.40% su transparencia y el PLA 5% antioxidante disminuye un 15.88% con respecto al polímero de PLA sin ningún aditivo. Es decir, el valor de luminancia tiende a disminuir. Así pues, si nos fijamos en el parámetro a\* y b\*, el tipo de PLA 2%, presenta un tono menos rojizo y más amarillento que el PLA 5% de antioxidante. En cambio estos parámetros, tienden a aumentar a medida que aumentamos el porcentaje en peso de antioxidante en la muestra.

Para facilitar la comprensión de los resultados, la siguiente figura muestra la evolución de los parámetros de colorimetría descritos anteriormente.

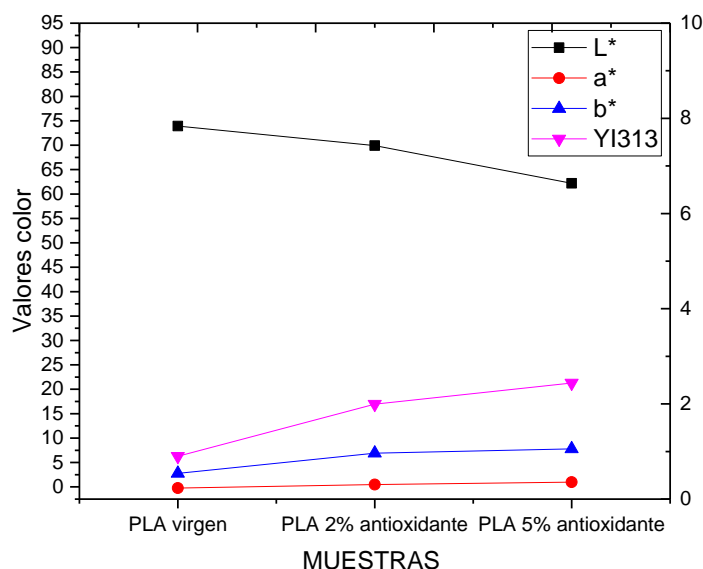


Figura 68. Evolución de los parámetros de colorimetría.

Como se observa, el parámetro L\* (luminancia) que significa cuanto de transparente es el material estudiado, presenta un ligero descenso, y esto, se debe a que la adición de los aditivos antioxidantes, hace que el film del polímero (PLA) presente coloración aunque sigue

presentando transparencia. En cambio, los parámetros  $a^*$ ,  $b^*$  y YI presentan un incremento de los valores con forme aumentamos la cantidad de antioxidantes en el polímero.

Ya que, a mayor cantidad de aditivo, y teniendo en cuenta que estos antioxidantes provienen de la uva, la muestra va tomando un color más rojizo que se puede apreciar a simple vista.

Por lo tanto, con este método podemos confirmar que hay un cambio estético, y es que, el aditivo que le hemos añadido al ácido poliláctico ha hecho que este presente una coloración distinta a la que tiene el PLA sin aditivo, adquiriendo un tono ligeramente rojizo.

#### 4. ENSAYO DE TRACCIÓN.

Los parámetros que se emplean en el ensayo son:

PARÁMETRO	VALOR
velocidad ensayo	2 mm/min
precisión célula	5 kN
tamaño film	100x30xespesor

Tabla 17. Parámetros empleados en el ensayo.

##### 4.1. Ensayo de tracción PLA sin aditivos.

El objetivo de este ensayo es obtener datos de los parámetros de resistencia máxima (MPa), módulo elástico (MPa) y alargamiento (%). A continuación se detallan los valores obtenidos para el PLA sin aditivos.

PLA SIN ADITIVOS		
Resistencia Máxima (MPa)	Módulo elástico (MPa)	Alargamiento (%A)
221,5	5207,9	3,6
225,7	6681,6	2,15
222,8	5343	4,53
<b>PROMEDIO</b>	<b>PROMEDIO</b>	<b>PROMEDIO</b>
223,3333333	5744,166667	3,426666667

Tabla 18. Resultados de PLA sin aditivos.

Tal y como se puede apreciar en la tabla de los resultados de PLA sin aditivo, los valores del ensayo de tracción son resultado de un promedio de un mínimo de tres pruebas. En cuanto al parámetro de resistencia máxima promedio obtenida para el PLA sin aditivo, presenta un valor alrededor de 233 MPa. Así pues, el módulo elástico supera los 5000MPa. Por último, el parámetro del alargamiento, presenta de un valor por debajo del 3.5% que se debe a la rigidez intrínseca del polímero estudiado.

## 4.2. Ensayo de tracción PLA 2% antioxidantes.

Ahora, si tenemos en cuenta que el PLA contiene un 2% de antioxidantes, los resultados que obtenemos se encuentran en la siguiente tabla:

PLA +2%		
Resistencia Máxima (MPa)	Módulo elástico (MPa)	Alargamiento (%A)
209,3	4223,5	3,3
249,1	5686,9	3,5
182,1	4112,3	3,01
<b>PROMEDIO</b>	<b>PROMEDIO</b>	<b>PROMEDIO</b>
213,5	4674,2	3,3

Tabla 19. Resultados de PLA 2% antioxidante.

La adición de un 2% de antioxidante afecta a las propiedades mecánicas como se puede observar en los resultados expuestos en la tabla. Así pues, la resistencia máxima presenta un valor similar al PLA virgen, con un valor de 213.5 MPa. El módulo elástico en esta ocasión se reduce ligeramente hasta presentar un valor de aproximadamente 4700 MPa. Esta reducción se debe a la reducción de la resistencia máxima que presenta el material y además a los valores constantes del parámetro de elongación.

Por lo que parece ser que la adición de antioxidante en un 2% al PLA afecta muy ligeramente las propiedades mecánicas, pudiéndose considerar prácticamente constantes. Por un lado, la resistencia máxima del material únicamente se reduce 10 MPa y por otro lado el alargamiento se reduce 0.08%, considerándolo constante.

## 4.3. Ensayo de tracción PLA 5% antioxidantes.

Y el último ensayo, el material PLA con 5% antioxidantes presenta los siguientes resultados:

PLA +5%		
Resistencia Máxima (MPa)	Módulo elástico (MPa)	Alargamiento (%A)
353,9	6336	5,2
361,1	7312,5	5,41
268	8471,9	3,93
<b>PROMEDIO</b>	<b>PROMEDIO</b>	<b>PROMEDIO</b>
327,7	7373,5	4,8

Tabla 20. Resultados de PLA 5% antioxidante.

En cambio, si la adición al polímero de PLA es un 5% de antioxidantes, se aprecia una mayor influencia en las propiedades mecánicas. Si nos fijamos en la resistencia máxima, esta cantidad de compuestos fenólicos hace que el material aumente un 29.7% con respecto al PLA virgen. Así, el módulo elástico también presenta un incremento en su valor en un 22.1%. Curiosamente, el parámetro del alargamiento pasa de valores de 3.3% en PLA virgen a 4.8%, experimentando un aumento del 31.25%.

Por tanto, parece ser que la adición de un porcentaje del 2% de antioxidantes apenas varía las propiedades mecánicas. Sin embargo, con un 5% se aprecia un mayor valor de las propiedades mecánicas, con mayores resistencias máximas y de módulo elástico. Para visualizar mejor el comportamiento mecánico. A continuación, se detallan la representación gráfica de los tres parámetros estudiados.

#### 4.4. Evolución de la resistencia máxima.

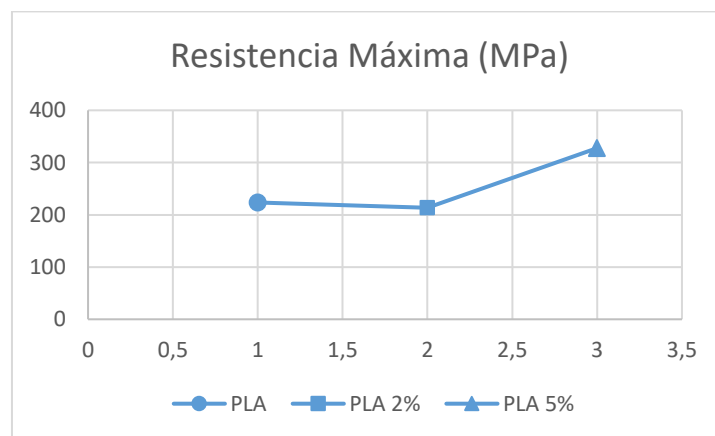


Figura 69. Evolución del parámetro de resistencia máxima.

Como hemos explicado anteriormente, se puede observar en la mostrada que el parámetro de la resistencia máxima incrementa su valor a medida que aumentamos la cantidad de antioxidante en el polímero a pesar de presentar un ligero descenso cuando tenemos PLA al 2% de antioxidantes.

#### 4.5. Evolución del módulo elástico.

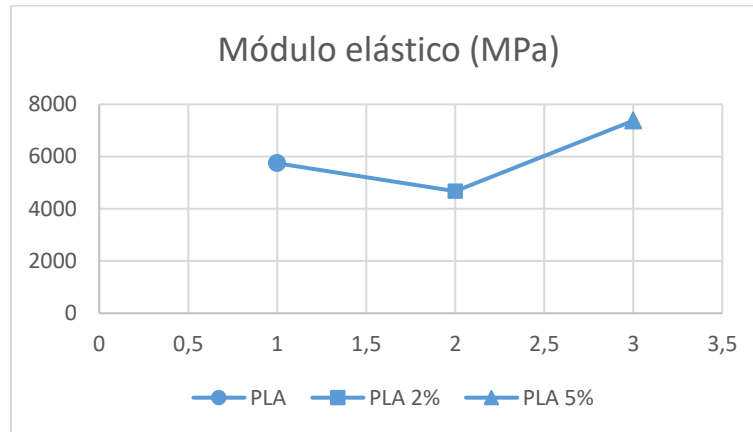


Figura 70. Evolución del parámetro de módulo elástico.

Así pues, el módulo elástico también presenta variaciones respecto al valor del PLA sin los compuestos fenólicos. En este parámetro se observa que el PLA al 2% de antioxidantes presenta un descenso significativo respecto al PLA, en cambio, al aumentar la cantidad de los polifenoles, vemos como el módulo elástico incrementa (incluso superando el valor del PLA), a valores superiores de 7000 MPa.

#### 4.6. Evolución del alargamiento.

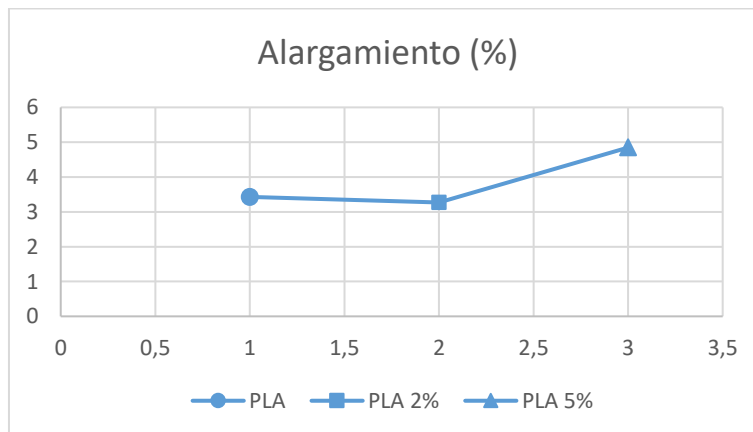


Figura 71. Evolución del parámetro alargamiento.

Por último en la figura anterior observamos la evolución del alargamiento a medida que añadimos más aditivo al ácido poliláctico. Prácticamente podemos considerar el alargamiento constante de PLA y PLA 2% antioxidante, ya que como vemos en los resultados expuestos en la Tabla 18 y en la Tabla 19 respectivamente, los valores del alargamiento presentan una diferencia mínima. En cambio, el PLA 5% antioxidante presenta un mayor porcentaje de alargamiento como se ha explicado anteriormente.

## 5. DEGRADACIÓN POR COMPOSTAJE.

En la siguiente figura se puede observar el proceso de degradación después de un seguimiento de 15 días.

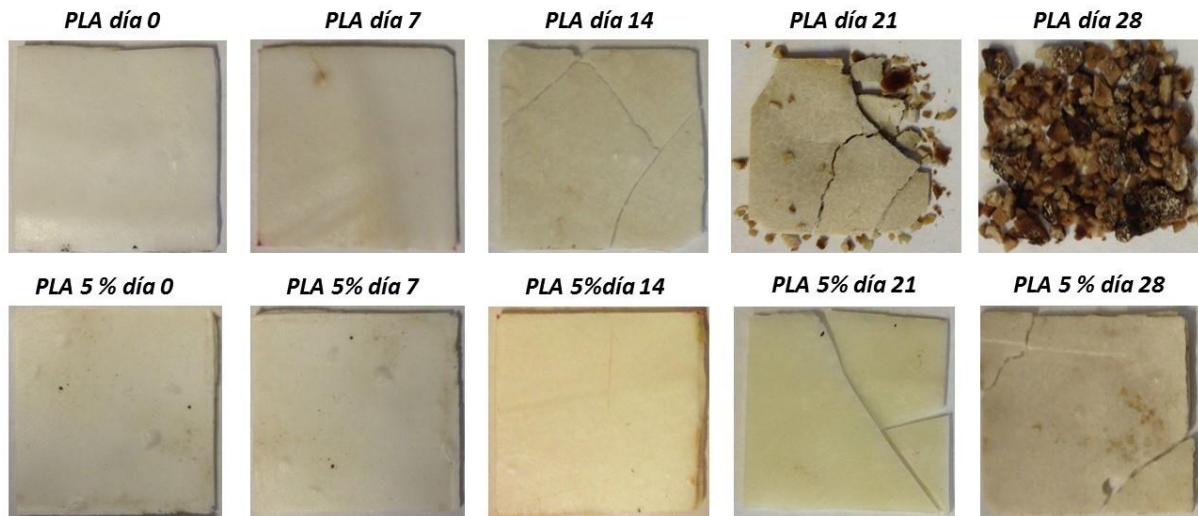


Figura 72. Resultados de la degradación por compostaje.

Como podemos observar el polímero de PLA sin aditivos a medida que van pasando los días se va desintegrando a velocidades muy rápidas. En el día 7 ya vemos como aparece una grieta en la esquina superior izquierda. Seguidamente, una semana después, se observa que la muestra se ha roto en cuatro partes, además presenta un tono marrón a comparación de este mismo material el día cero. Así pues, una semana después, ya observamos como el polímero ha empezado a degradarse por las esquinas, con lo que se observa que aparecen más trozos pequeños de PLA. Finalmente, el PLA se consigue degradar en aproximadamente 28 días, ya que apenas se puede diferenciar el residuo seco empleado para este ensayo y el plástico restante que no haya degradado.

Se ha realizado un seguimiento para comprobar si mejora las propiedades del material polimérico con un 5% de antioxidantes. A diferencia del PLA sin aditivos, es que el polímero a lo largo de los primeros 7 días, no presenta ningún cambio visual estético. La tonalidad es similar. La segunda semana, ya se observa como el plástico va tomando una coloración marrón y a simple vista, en la imagen no aparece ninguna grieta. A los 21 días, ya se empieza a agrietar el plástico, que como vemos, se rompe en tres partes. Finalmente, a los 28 días, sigue degradándose pero no a la velocidad que lo hace el PLA virgen.

Con los resultados obtenidos, diremos que la adición de los polifenoles al polímero de PLA hace que la actividad antioxidante que presenta, ralentice la velocidad de degradación, ya que como se puede ver, a los 28 días el PLA virgen ya se ha degradado prácticamente toda la muestra y en cambio, el PLA 5% antioxidante, sigue la muestra degradándose y presentando cambios estéticos y nuevas grietas.

# V. ESTUDIO ECONÓMICO



## V. ESTUDIO ECONÓMICO

En todo proyecto el estudio económico forma parte de una etapa necesaria, independientemente de las peculiaridades de cada proyecto, esta etapa se centra en la realización de un estudio de viabilidad de las aplicaciones de los polifenoles ya bien sea en la industria de la cosmética y en la industria de materiales poliméricos.

Para ello se tienen que tener en cuenta unos parámetros, ya que pueden influir en la eficacia del proyecto, y realizar un análisis.

- El entorno para conocer la situación de la empresa.
- El mercado al que va dirigido.
- Las características técnicas para llevarlo a cabo.
- Los recursos administrativos.
- Los requisitos legales que se necesitan cumplir.
- Los gastos económicos derivados del proyecto.

### Elementos claves del estudio económico

El objetivo de este estudio se centra en analizar las necesidades de tipo económico y financiero que se necesita para la puesta en marcha del proyecto, para valorar si es factible o no. Para ello, debemos conocer:

- La inversión económica necesaria y la financiación.
- Estimar los costos y gastos que tendrá el proyecto.
- Estimar los posibles ingresos y realizar un cálculo aproximado de los beneficios que se pueden obtener.

Así que para poder conocer los puntos anteriores descritos, tendremos que estructurar el estudio económico teniendo en cuenta cuatro partes, las cuales son:

### 1. Las inversiones

Existen tres tipos de inversiones para cualquier tipo de proyecto, que finalmente, la suma de los tres tipos de inversiones nos proporcionará la inversión total que necesitaremos para empezar el proyecto. Estos son:

- **Inversiones en Activos fijos:**  
Incluyen los recursos como la maquinaria, el mobiliario, terreno, etc. Es decir, la adquisición de activos necesarios que se precisen para las operaciones y desarrollo del proyecto. También se incluyen, la marca, compra de patente, etc.
- **Inversiones en Capital de trabajo o activos circulantes:**  
Pertenece los recursos que se necesitan para poner en marcha las máquinas. Como es la materia prima, la mano de obra, etc.

- **Gastos previos preoperatorios:**

Estos gastos se destinan a la realización de estudios anteriores a la puesta en funcionamiento del proyecto.

## **2. Los gastos totales**

Son los gastos totales que va a suponer el proyecto. Para obtener este resultado es preciso analizar:

- Los gastos de administración y ventas.
- Los gastos financieros.
- Los gastos de fabricación y comercialización.

## **3. Los costos**

Se trata de los costos de producción, dentro de los que se encuentran las materias primas, materiales y recursos necesarios para crear el producto o dar el servicio. Estos costos se pueden clasificar en función de su valor, como variables o fijos.

## **4. Ingresos**

Por otro lado, en el estudio económico, además de los gastos, hay que realizar una valoración del dinero que se estima se puede recaudar gracias a la venta del producto o servicio realizado y de otros tipos de ingresos que puedan beneficiar la rentabilidad del proyecto [38].

## 1. CREMA HIDRATANTE.

El objetivo de este apartado se centra en obtener el beneficio neto de una crema hidratante a partir de la extracción de los compuestos fenólicos procedentes del residuo de la uva, teniendo en cuenta los costes de la extracción de los polifenoles y los ingresos procedentes de la puesta en venta.

Para este proyecto, únicamente nos centraremos a cuanto podríamos comercializar la crema obtenida, teniendo en cuenta los gastos siguientes [Anexo XVI]:

En la siguiente tabla, está expuesto el precio de las materias primas que hemos utilizado para la obtención de la crema y el envase.

<b>CREMA NUTRITIVA</b>			
<b>Concepto</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Precio unitario (€)</b>	<b>Precio total (€)</b>
Aceites	-	-	40,00
Tarro 50 mL	15	1,15	17,25
Etiquetas Logo	15	2,45	36,75
<b>Total</b>			<b>94,00</b>

Tabla 21. Gastos de obtención y distribución de la crema.

Así pues, con la cantidad de crema obtenida con el material empleado, necesitaremos 15 tarros, lo que nos supondría un gasto de 94,00€.

También tendremos en cuenta, los reactivos que hemos utilizado para la extracción de los compuestos polifenólicos, así como, los empleados para su cuantificación.

<b>REACTIVOS</b>			
<b>Concepto</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Precio unitario (€)</b>	<b>Precio total (€)</b>
<b>Folin &amp; Ciocalteu's phenol reagent 500mL</b>	2	114,50 €	229,00
<b>Gallic acid 97,5-102,5% Tritation. 100g</b>	1	65,10 €	65,10
<b>Alcohol Etílico Absoluto</b>	2	32,60 €	65,20
<b>Sodio Carbonato Anhidro</b>	1	37,06 €	37,06
<b>Total</b>			<b>396,36</b>

Tabla 22. Gastos de los reactivos utilizados.

<b>EQUIPOS</b>			
<b>Concepto</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Precio unitario (€)</b>	<b>Precio total (€)</b>
<b>Espectrofotómetro</b>	1	16000	16000
<b>Horno</b>	1	15000	15000
<b>Vitrina de gases</b>	2	6000	12000
<b>Balanza de laboratorio</b>	2	1000	2000
<b>Vortex</b>	2	150	300
<b>Equipo Soxhlet</b>	3	140	420
<b>Manta Calefactora Múltiple</b>	1	1000	1000
<b>Accesorios diversos</b>	1	65000	65000
		<b>Total</b>	<b>111.720,00</b>

Así pues, también contaremos el precio del suministro eléctrico,

<b>SUMINISTRO ELÉCTRICO</b>			
	<b>Horas</b>	<b>Precio unitario (€/kWh)</b>	<b>Precio total (€/kWh)</b>
<b>Suministro de luz</b>	7	0,12599	0,88193

Tabla 23. Gasto suministro eléctrico.

Por lo que, el precio al cual deberíamos vender la crema sería a partir de 35,00€, ya que sino no obtendríamos ningún beneficio, como se puede ver en la tabla siguiente, considerando que la maquinaria era la utilizada que hay en el laboratorio.

<b>Precio unitario tarro</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Beneficios</b>
30,00 €	15	- 41,24 €
32,00 €	15	- 11,24 €
34,00 €	15	18,76 €
36,00 €	15	48,76 €
38,00 €	15	78,76 €
40,00 €	15	108,76 €
42,00 €	15	138,76 €
44,00 €	15	168,76 €
46,00 €	15	198,76 €
48,00 €	15	228,76 €
50,00 €	15	258,76 €

Tabla 24. Precio de comercialización por lote de 15 unidades.

En cambio, si tuviéramos una nave, y adquiriésemos la maquinaria tendríamos que amortizarlas en un periodo de 10 años.

Teniendo en cuenta que la maquinaria se amortiza en 10 años, cada año tendríamos que añadir un gasto de 11,172.00€/año que podría contarse como 931,00 €/mes. Y así, se tendría que realizar el costo anual o mensual de la mano de obra, materia prima, etc. Así como otros gastos como costo financiero, calcular el beneficio que podríamos obtener si comercializamos el producto a aproximadamente 40€/bote y saber si tendría viabilidad la comercialización de la crema.

Además, hemos realizado una encuesta con el objetivo de saber qué opina la gente sobre el nombre del producto a comercializar, así como las propiedades químicas de la crema.

Los resultados obtenidos por 30 encuestados son los siguientes:

1. Género del encuestado:

- Hombre
- Mujer

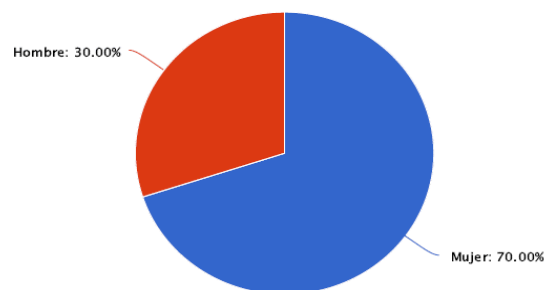


Figura 73. Género del encuestado.

2. Edad del encuestado:

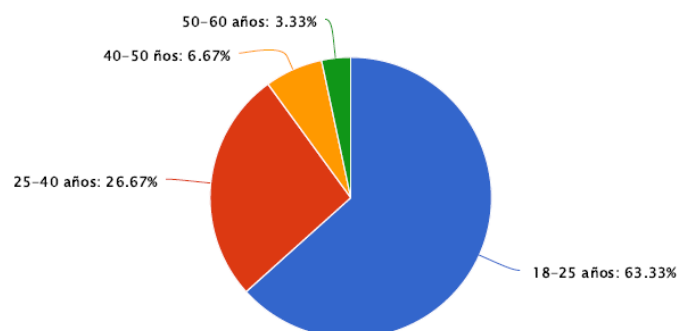


Figura 74. Edad del encuestado.

3. ¿Le resulta que el nombre de la marca, LUVAR, se adecua a los productos?

- Sí, es muy adecuado puesto que se tratan de cosméticos provenientes de la uva.
- No, es un nombre bastante tonto.
- No lo sé, la verdad es que carece de importancia.

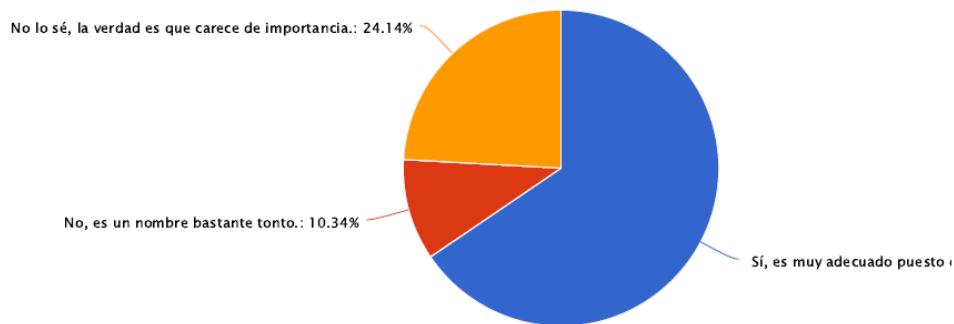


Figura 75. Opinión sobre la marca Luvar.

4. Ordene las características de la crema, según crea su importancia (de más a menos importante).

- Propiedades antioxidantes
- Aroma
- Crema natural (no dañina con el medio ambiente)
- Tacto cremoso
- Color
- Propiedades hidratantes

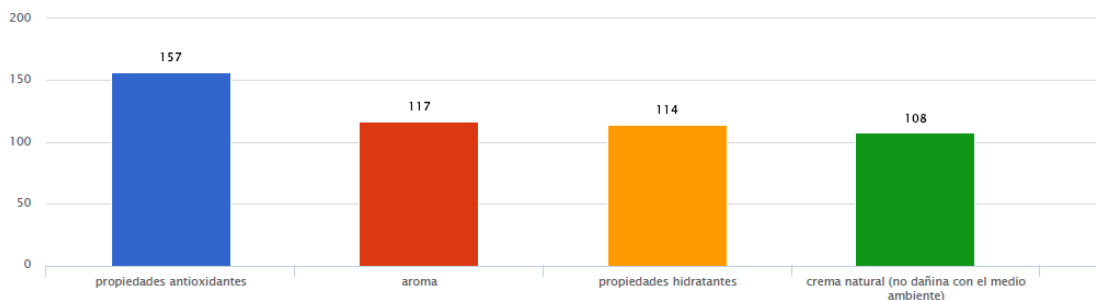


Figura 76. Características de la crema.

5. En lo referente al color de la crema hidratante, ¿cuál o cuáles de los anteriores cree usted que sería más comercializable teniendo en cuenta que es un producto natural proveniente de cera de abejas?

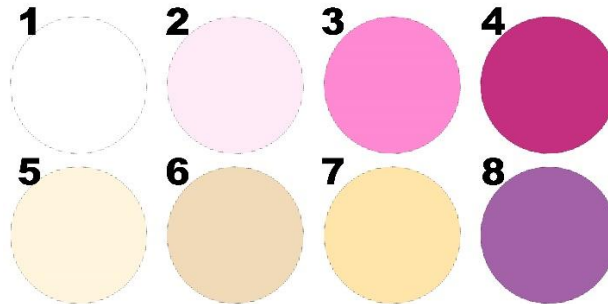


Figura 77. Colores de la crema hidratante.

Respuesta	Porcentaje	Cantidad
1	28.57%	8
2	14.29%	4
3	0.00%	0
4	0.00%	0
5	75.00%	21
6	14.29%	4
7	17.86%	5
8	0.00%	0
Total de respondentes		28

Figura 78. Resultados para el color de la crema hidratante.

Después de ver los resultados de la encuesta realizada, diremos que a la gente opina que el nombre elegido para la marca de la crema es adecuado, así como la propiedad más importante es la antioxidante. También observamos que a la gente, le interesa menos el impacto medioambiental que pueda tener y el color que más se acercaría sería el correspondiente al número 5.

## 2. FILMS DE PLA.

También se ha realizado un estudio económico de la aplicación de los extractos polifenólicos como aditivo para materiales poliméricos [Anexo XVII]. En la siguiente tabla se muestra la maquinaria que se ha utilizado para el procesado del material polimérico.

TIPO DE MAQUINARIA PROCESADO	COSTE (€)
<b>Extrusora cortante</b>	15.000
<b>Pelletizadora</b>	3.000
<b>Extrusora film</b>	60.000
<b>TOTAL</b>	<b>78.000</b>

Tabla 25. Coste de la maquinaria empleada para el procesado del film.

Así pues, también la materia prima utilizada:

MATERIA PRIMA	€/kg
PLA	3

Tabla 26. Coste materia prima (PLA).

También necesitamos saber el coste energético que generamos para cada etapa de procesado del polímero.

Características	Coste energético extrusión (€/kg PLA)
<b>Minutos/kg PLA (40 rpm-8 kg/hora)</b>	7,5
<b>kW extrusora/ hora</b>	8
<b>kW/kg PLA</b>	1
<b>Precio unitario (€/kWh)</b>	0,12599
<b>TOTAL</b>	0,126

Tabla 27. Coste energético etapa de extrusión.



Características	Coste energético pelletizado (€/kg PLA)
Minutos/kg PLA (60 kg/hora)	10
kW pelletizadora/ hora	6
kW/kg PLA	1
Precio unitario (€/kWh)	0,12599
<b>TOTAL</b>	<b>0,126</b>

Tabla 28. Coste energético etapa pelletizado.

Características	Coste energético filmado (€/kg PLA)
Minutos/kg PLA (2 kg/hora)	30
kW pelletizadora/ hora	9
kW/kg PLA	4,5
Precio unitario (€/kWh)	0,12599
<b>TOTAL</b>	<b>0,57</b>

Tabla 29. Coste energético etapa elaboración film.

Por lo que el coste energético total será:

Coste energético	(€/kg PLA)
Extrusión	0,12599
Pelletizado	0,12599
Filmado	0,566955
<b>TOTAL (€ procesado/kg)</b>	<b>0,825</b>

Tabla 30. Coste energético total.

Además, queremos saber cuanto film obtenemos con 1kg de PLA, teniendo en cuenta la densidad del polímero (ácido poliláctico):

<b>densidad PLA (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,21
<b>densidad PLA (g/mm<sup>3</sup>)</b>	0,00121

Tabla 31. Densidad del ácido poliláctico

Teniendo en cuenta esta propiedad:

<b>Film de 1 metro de longitud por 200 mm de ancho y 20 micras de espesor (mm<sup>3</sup>)</b>	40.000
<b>peso por metro (g)</b>	48,4
<b>m/kg</b>	20,60

Tabla 32. Características del film.

Además, también queremos saber la amortización de la maquinaria. Para ello, diremos que la amortización de la maquinaria son 10 años, es decir, tiene una vida útil de 10 años, sin contar que alguna de las que se emplean para el procesado se estropee y necesite cambiarse y/o comprar otra. Toda la maquinaria necesaria la adquirimos por 78000€. Hay que tener en cuenta los siguientes puntos:

- Precio de adquisición.
- Vida útil.
- Amortización contable.
- Amortización acumulada.
- Valor contable.

Así pues, la amortización:

$$\text{Amortización contable} = \frac{\text{Precio de adquisición}}{\text{Vida útil}}$$

Por lo que, tenemos que registrar 7800 € como gasto cada año durante los 10 años de amortización de la maquinaria.

Si queremos saber el valor contable y la amortización acumulada al final del año 5:

$$\text{Valor contable} = 78000 - (5 \cdot 7800) = 39000 \text{ €}$$

$$\text{Amortización acumulada} = (5 \cdot 7800) = 39000 \text{ €}$$

Además, tendríamos que comercializar al menos 20 toneladas/semana de este producto para amortizar la maquinaria utilizada, con un precio de por lo menos tres veces superior al que compramos la materia prima. Es decir, si compramos la materia prima a 3 €/kg, para obtener beneficio deberíamos de vender el producto a 9 €/kg o 12 €/kg.

# VI. CONCLUSIONES

## VI. CONCLUSIONES

De acuerdo a los objetivos planteados para el proyecto y a los resultados obtenidos en el trabajo, la conclusión que se obtiene:

- El objetivo principal del trabajo ha permitido encontrar dos aplicaciones diferentes y determinar la posibilidad del uso de los polifenoles como un antioxidante. En el ámbito de la cosmética natural, actualmente se emplean polifenoles como antioxidantes, por ello, una aplicación en la cual se centra el proyecto es en el de elaborar una crema hidratante y ser evaluada posteriormente la acción de los compuestos polifenólicos y los efectos que tiene sobre el cuerpo. Así mismo, hemos podido cuantificar los compuestos fenólicos presentes en la muestra por espectrofotometría después de la extracción realizada para obtenerlos, ya que es el residuo de la producción del vino donde se encuentran.
- La otra aplicación para la valorización de los residuos de una producción vitivinícola se centra en el sector de la industria de los materiales poliméricos. Se evalúa el efecto de los antioxidantes como aditivo en un polímero. Y como se observa en el apartado de resultados, tienen un efecto positivo en las propiedades del polímero. Se consigue aumentar la temperatura de degradación permitiendo procesar el polímero a mayor temperatura pudiendo reducir los costes energéticos derivados. Se obtiene un aumento de las propiedades mecánicas como la resistencia máxima y el alargamiento.
- El desarrollo experimental se ha estudiado y optimizado la metodología correcta para el proceso de valoración del residuo.
- Se ha realizado una encuesta y un estudio económico de la parte de la crema hidratante y puede ser viable, ya que actualmente la gente apuesta por la cosmética natural. Así pues, se conseguiría reducir los residuos que genera la industria del vino, ya que desechan elevadas cantidades.
- Se ha estudiado la biodegradabilidad del ácido poliláctico utilizado para realizar films con aditivos antioxidantes. Obteniendo una disminución de la velocidad de degradación si empleamos antioxidantes en el polímero.
- Mediante el ensayo de colorimetría se ha comprobado que el film presenta modificaciones del color y no es completamente transparente después de añadir los compuestos fenólicos.
- Se ha realizado un estudio económico del film de PLA así como la amortización de las máquinas adquiridas.

# VII. ANEXOS

## **VII. ANEXOS**

**Anexo I.** *Directiva 2006/12/CE del parlamento europeo y del consejo de 5 de abril de 2006 relativa a los residuos.*

**Anexo II.** *Reglamento (CE) Nº 1493/1999 del consejo de 17 de mayo de 1999 por el que se establece la organización común del mercado vitivinícola.*

**Anexo III.** *Real Decreto 1599/1997, de 17 de Octubre, sobre productos cosméticos.*

**Anexo IV.** *Determinación del grado de desintegración de materiales plásticos bajo condiciones de compostaje simuladas en un ensayo de laboratorio. Norma UNE-EN ISO 20200:2015.*

**Anexo V.** *Presupuesto equipo Microondas.*

**Anexo VI.** *Ficha técnica del equipo Soxhlet.*

**Anexo VII.** *Ficha de seguridad del alcohol etílico puro.*

**Anexo VIII.** *Ficha de seguridad del ácido gálico.*

**Anexo IX.** *Ficha de seguridad del reactivo Folin-Ciocalteu.*

**Anexo X.** *Ficha de seguridad del Metanol.*

**Anexo XI.** *Ficha de seguridad del carbonato sódico al 7.5%.*

**Anexo XII.** *Ficha de seguridad del Fluoruro de Sodio.*

**Anexo XIII.** *Archivo Excel: recta calibrado polifenoles.*

**Anexo XIV.** *Ficha PLA NatureWorks.*

**Anexo XV.** *Archivo Excel: estudio económico crema hidratante.*

**Anexo XVI.** *Archivo Excel: estudio económico film PLA.*

# VIII. BIBLIOGRAFÍA

## REFERENCIAS.

- [1]. Casas, E., Faraldi, M., Bildstein, M., *Evaluación y difusión de las estrategias para la extracción de compuestos bioactivos de residuos del procesado del tomate, de la aceituna y de la uva*, 2008. [https://www.ainia.es/html/portal\\_del\\_asociado/uva.pdf](https://www.ainia.es/html/portal_del_asociado/uva.pdf).
- [2]. Residuos Profesional, *Proponen nuevas alternativas para aprovechar los subproductos de la industria vitivinícola*, 2015. <http://www.residuosprofesional.com/alternativas-aprovechar-residuos-uva/>
- [3]. Asociación Española de Mujeres Dermatólogas. <http://www.muieresdermatologas.com/>.
- [4]. STANPA. Asociación Nacional de Perfumería y Cosmética.
- [5]. Cosmetics Europe.
- [6]. Ainia, *Tres vidas para la uva*, Ainia Centro Tecnológico, 2015.
- [7]. Matas, R., *Los subproductos vitivinícolas dan una tercera vida a la uva*, Enovicultura, 2015.
- [8]. Retail News Trend, *Sector cosmética*, <https://retailnewstrends.me/2015/10/18/sector-cosmetica-7-tendencias-en-2016/>.
- [9]. Vidal, N., *Productos cosméticos orgánicos, una tendencia de mercado.*, Ainia Centro Tecnológico, 2015.
- [10]. AEFA AgroNutrientes., *Compuestos fenólicos para superar situaciones de estrés abiótico*.
- [11]. Ávalos, A y Pérez, E., *Metabolismo secundario plantas.*, 2009.
- [12]. García, E., Fernández, I., y Fuentes, A., *Determinación de polifenoles totales por el método de Folin-Ciocalteu*, 2015.
- [13]. Urquiaga, I., *Polifenoles del vino.*, Medwave, 2012.
- [14]. Casares, A., *Análisis de polifenoles en los vinos mediante técnicas de separación.*, 2010.
- [15]. Origen Cosmetics., *Principios Activos*.
- [16]. García, F.G., *Polímeros: Procesos de manufactura y diseño. Parte 1: Termoplásticos.*, 1999, vol XIII.
- [17]. Hermida, E., *Polímeros*.
- [18]. UPV., *Aditivos para polímeros*. [https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm15/fcm15\\_8.html](https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm15/fcm15_8.html)
- [19]. Beltrán, M. y Marcilla, A., *Tecnología de polímeros.*, Universidad de Alicante, 2012.
- [20]. Comission, Global Ocean., *Plastics - keeping them out of the ocean.* , 2015.
- [21]. Aradilla, D., Oliver, R., y Estrany, F., *Polímeros biodegradables: una alternativa de futuro a la sostenibilidad del medio ambiente.*, 2012.
- [22]. Sun, S.F. *Physical Chemistry of Macromolecules (Basic Principles and Issues).*, W.I Publication, 1994.
- [23]. Marton, L. y Marton, C., *Polymers: Physical Properties Pt. C (Methods of Experimental Physics).*, Academic Press, 1980.
- [24]. Auras, R., *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications.*, John Wiley & Sons, 2010.
- [25]. Robles, M., *Polímeros biodegradables.*, [http://www.eis.uva.es/~biopolimeros/monica/muestra\\_del\\_interes.htm](http://www.eis.uva.es/~biopolimeros/monica/muestra_del_interes.htm)
- [26]. Rabek, J., *Photodegradation of polymers (Physical Characteristics and Applications).*, Springer, 1996.
- [27]. Uribe, M. y Y. Mehrenberger, P., *Los polímeros. (Síntesis, Caracterización, Degradación y Reología)* I.P.N, 1996.



- [28]. Chércoles, R y et, al ., *Compositional Variations of Some Polymers Used in Conservation. Study by ATR-FTIR Spectroscopy of Changes Promoted by Radiation.*, Preservation Science, 2010.
- [29]. Eaton, L. y Meredith, C., *Preprints of the Contribution to the Modern Organic Materials.*, Scottish Society for Conservation & Restoration, 1988.
- [30]. Geuskens, G. y et, al., *Photo-Oxidation of Polymers-I. A. Quantitative Study of the Chemical Reactions Resulting from Irradiation of Polystyrene at 253.7nm in the Presence of Oxygene.*, European Polymer Journal, 1974.
- [31]. Robertson, G. L. *Food Packaging: Principles and Practice.* United States of America, 2012.
- [32]. Prasad, P., & Kochhar, A. *Active Packaging in Food Industry*, 2014.
- [33]. Torres-Areola, W., Soto-Valdez, H., Peralta, E., Cardenas-Lopez, J., & Ezquerria-Brauer, J., *Effect of a low-density polyethylene film containing butylated hydroxytoluene on lipid oxidation and protein quality of sierra fish (Scomberomorus sierra) muscle during frozen storage.*, J Agric Food Chem, 2007.
- [34]. Vermeiren, L., Devlieghere, F., Van Beest, M., De Kruijf, N., & Debevere, J. *Developments in the active packaging of foods. Trends in Food Science and Technology*, 1999.
- [35]. Nerín, C., Tovar, L., Djenane, D., Camo, J., Salafranca, J., JA, B., & Roncalés, P. *Stabilization of beef meat by a new active packaging containing natural antioxidants.* J Agric Food Chem., 2006.
- [36]. Guntero, V.A y et, al. *Comparación de métodos de extracción de polifenoles a partir de residuos de la industria vitivinícola.*
- [37]. Técnicas básicas de laboratorio., [https://ocw.unizar.es/ocw/ciencias-experimentales/tecnicas-basicas-de-laboratorio-quimico/teoria/Destilacion teoria.pdf](https://ocw.unizar.es/ocw/ciencias-experimentales/tecnicas-basicas-de-laboratorio-quimico/teoria/Destilacion%20teoria.pdf).
- [38]. OBS Bussines School., *Elementos estudio económico.*, <http://www.obs-edu.com/en/blog-project-management/etapas-de-un-proyecto/elementos-claves-en-el-estudio-economico-de-un-proyecto>.

## 1. ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Bagazo procedente de la uva.....	8
Figura 2. Valor comparativo en ventas de EU, EE.UU., Japón y China en el sector cosméticos, año 2013. Cifras en millones de euros.....	10
Figura 3. Volumen de mercado por país, año 2013. PVP en billones de euros.....	11
Figura 4. Los ingresos de mercado de cuidado personal orgánico América del Norte, por productos, 2012-2020 (millones de USD).....	13
Figura 5. Estructura química del grupo fenol.....	14
Figura 6. Equilibrio redox producido en los compuestos fenólicos.....	15
Figura 7. Ácido gálico.....	17
Figura 8. Ácido cafeico.....	17
Figura 9. Flavonoles. Quercetina.....	17
Figura 10. Flavan-3-oles. Catequina.....	17
Figura 11. Malvidina.....	18
Figura 12. Cianidina.....	18
Figura 13. Distribución de polifenoles en la uva.....	18
Figura 14. Partes de la uva.....	20
Figura 15. La uva en la cosmética.....	20
Figura 16. Plástico no biodegradable comparado con uno biodegradable.....	25
Figura 17. Estructura del almidón.....	26
Figura 18. Degradación térmica del poliestireno.....	27
Figura 19. Mecanismo de reacción de la fotooxidación de los polímeros.....	29
Figura 20. Mecanismo general de las reacciones de oxidación.....	30
Figura 21. Reacciones en la fase de iniciación.....	31
Figura 22. Extracción de Nitrógeno, creando nuevos radicales libres.....	31
Figura 23. Proceso de despolimerización.....	31
Figura 24. Formación de radicales alquilperoxipoliméricos.....	32
Figura 25. Fotodescomposición de los grupos hidropéroxido.....	32
Figura 26. Eliminación de radicales peróxidos.....	32
Figura 27. Formación de productos inactivos por reacción de radicales de bajo peso molecular.....	32
Figura 28. Reacción de terminación.....	33
Figura 29. Rotura de una cadena polimérica con motivo de la oxidación.....	33
Figura 30. Depolimerización de una molécula de metacrilato.....	33
Figura 31. Reacciones de cadenas laterales del polietilacrilato y el acetato de polivinilo.....	34
Figura 32. Proceso de formación de un grupo carbonilo a partir de un hidropéroxido.....	35
Figura 33. Configuraciones ópticamente activas L y D del ácido Láctico.....	36
Figura 34. Estadios de la producción de ácido láctico por fermentación bacteriológica.....	37
Figura 35. Temperatura de fusión y transición vítrea de diferentes termoplásticos.....	38
Figura 36. Estructura química de la vitamina C.....	41
Figura 37. Reacción del $\alpha$ -tocoferol con un radical peroxilo.....	41
Figura 38. Estructura general de los flavonoides.....	42
Figura 39. Estructura general de un tanino.....	43
Figura 40. Estructuras químicas de algunos carotenoides.....	44
Figura 41. Bagazo.....	51

---

Figura 42. Partes extracción Soxhlet. [Anexo VI] .....	53
Figura 43. Mecanismo de acción del reactivo de Folin-Ciocalteu. ....	56
Figura 44. Ácido gálico.....	57
Figura 45. Recta patrón ácido gálico.....	59
Figura 46. Productos después de la extracción.....	59
Figura 47. PLA.....	62
Figura 48. Extractos polifenólicos.....	62
Figura 49. Extrusora de doble husillo de DUPRA S.A. ....	63
Figura 50. Polímero resultante del proceso de extrusión.....	64
Figura 51. Pellets de PLA obtenidos. ....	64
Figura 52. Equipo de extrusión de film. ....	65
Figura 53. Parámetros utilizados en el equipo.....	66
Figura 54. Film obtenido. ....	66
Figura 55. Equipo DSC del laboratorio.....	68
Figura 56. Equipo ensayo TGA tipo TGA/SDTA 851.....	68
Figura 57. Gráfico situación de los parámetros de colorimetría. ....	70
Figura 58. Máquina electromecánica de tracción Elib 50. ....	71
Figura 59. Acople del ensayo de tracción del PLA. ....	71
Figura 60. Procedimiento obtención de la crema hidratante.....	73
Figura 61. DSC del PLA virgen. ....	75
Figura 62. DSC del PLA 2%polifenoles. ....	76
Figura 63. DSC del PLA 5%polifenoles. ....	77
Figura 64. DSC comparativo de la temperatura de degradación. ....	78
Figura 65. TGA del PLA virgen. ....	79
Figura 66. TGA del PLA 2% antioxidante.....	80
Figura 67. TGA del PLA 5% antioxidante.....	81
Figura 68. Evolución de los parámetros de colorimetría.....	82
Figura 69. Evolución del parámetro de resistencia máxima.....	85
Figura 70. Evolución del parámetro de módulo elástico. ....	86
Figura 71. Evolución del parámetro alargamiento. ....	86
Figura 72. Resultados de la degradación por compostaje.....	87
Figura 73. Género del encuestado.....	93
Figura 74. Edad del encuestado. ....	93
Figura 75. Opinión sobre la marca Luvar. ....	94
Figura 76. Características de la crema.....	94
Figura 77. Colores de la crema hidratante. ....	95
Figura 78. Resultados para el color de la crema hidratante.....	95

## 2. ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Clasificación de los polifenoles y ejemplos de ellos.....	16
Tabla 2. Cantidad relativa de los grupos de polifenoles presentes en vino blanco y negro.	16
Tabla 3. Propiedades de los polímeros de PLA.....	38
Tabla 4. Alimentos ricos en antioxidantes. ....	45
Tabla 5. Resultados ensayo de humedad. ....	51
Tabla 6. Porcentajes de disolventes para la extracción.....	54
Tabla 7. Propiedades etanol. ....	54
Tabla 8. Materiales y reactivos.....	57
Tabla 9. Composiciones de las muestras curva patrón. ....	58
Tabla 10. Datos recta de calibrado.....	58
Tabla 11. Resultados de la extracción Soxhlet.....	61
Tabla 12. Especificaciones del PLA. ....	62
Tabla 13. Características del equipo DSC.....	67
Tabla 14. Características técnicas del equipo TGA. ....	69
Tabla 15. Materiales elaboración crema hidratante.....	72
Tabla 16. Resultados ensayo de colorimetría. ....	82
Tabla 17. Parámetros empleados en el ensayo. ....	83
Tabla 18. Resultados de PLA sin aditivos. ....	83
Tabla 19. Resultados de PLA 2% antioxidante.....	84
Tabla 20. Resultados de PLA 5% antioxidante.....	84
Tabla 21. Gastos de obtención y distribución de la crema. ....	91
Tabla 22. Gastos de los reactivos utilizados. ....	91
Tabla 23. Gasto suministro eléctrico. ....	92
Tabla 24. Precio de comercialización por lote de 15 unidades. ....	92
Tabla 25. Coste de la maquinaria empleada para el procesado del film.....	96
Tabla 26. Coste materia prima (PLA). ....	96
Tabla 27. Coste energético etapa de extrusión. ....	96
Tabla 28. Coste energético etapa pelletizado. ....	97
Tabla 29. Coste energético etapa elaboración film.....	97
Tabla 30. Coste energético total. ....	97
Tabla 31. Densidad del ácido poliláctico ....	97
Tabla 32. Características del film. ....	97