

Materiales de envasado alimentario a base de mezclas almidón/poli(ϵ -caprolactona) (PCL) obtenidos mecano-químicamente *vía* esterificación organocatalítica del ácido salicílico

*Proyecto final para optar al grado de Ingeniería
en Materiales*

Autor:

Julián Mendiolar,

julianmendiolar@outlook.com

Director: Dr. Tomy J. Gutiérrez, tomy.gutierrez@fi.mdp.edu.ar

Co-Director: Dr. Leandro N. Ludueña, luduenaunmdp@gmail.com

[17 de julio 2025]

Lugar de desarrollo de las actividades experimentales:

Grupo de Materiales Compuestos Termoplásticos (CoMP)

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA)

CONICET-UNMdP

Tel: +54 223 626-0600 Int 2120

Av. Colón 10850. B7606BWV Mar del Plata. Argentina



RINFI es desarrollado por la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución- NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Materiales de envasado alimentario a base de mezclas almidón/poli(ϵ -caprolactona) (PCL) obtenidos mecano-químicamente *vía* esterificación organocatalítica del ácido salicílico

*Proyecto final para optar al grado de Ingeniería
en Materiales*

Autor:

Julián Mendiolar,

julianmendiolar@outlook.com

Director: Dr. Tomy J. Gutiérrez, tomy.gutierrez@fi.mdp.edu.ar

Co-Director: Dr. Leandro N. Ludueña, luduenaunmdp@gmail.com

[17 de julio 2025]

Lugar de desarrollo de las actividades experimentales:

Grupo de Materiales Compuestos Termoplásticos (CoMP)

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA)

CONICET-UNMdP

Tel: +54 223 626-0600 Int 2120

Av. Colón 10850. B7606BWV Mar del Plata. Argentina

Agradecimientos

Agradecemos a la Dra. María Victoria Álvarez y Dra. Alejandra G. Ponce del Grupo de Investigación en Ingeniería en Alimentos (GIIA) del Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos y Ambiente (INCITAA) de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP), quienes permitieron llevar a cabo la determinación de las propiedades antioxidantes y antimicrobianas de los materiales. Valoramos también el apoyo de la Dra. Julieta R. Mendieta del Grupo de Fisiología del Estrés en Plantas del Instituto de Investigaciones Biológicas (IIB) de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UNMdP, quien nos ayudó en la determinación de los ensayos de ecotoxicidad de los materiales. Reconocemos también toda la asistencia brindada por el Lic. Andrés Torres Nicolini durante la manufactura de las muestras.

Índice

Agradecimientos	2
1. Resumen	5
2. Introducción	6
2.1. Marco teórico	6
2.2. Objetivo general	8
2.3. Objetivos específicos	8
2.4. Hipótesis.....	9
3. Experimental.....	9
3.1. Materiales	9
3.2. Formulación y manufactura de las películas.....	9
3.3. Caracterización de las películas.....	11
3.3.1. Análisis estructural: espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (ATR/FTIR) y difracción de rayos X (DRX)	11
3.3.2. Análisis térmico y cristalino: Análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y cinética de cristalización no isotérmica por DSC.....	12
3.3.3. Análisis fisicoquímico: Contenido de humedad (MC), ángulo de contacto con el agua (WCA), espesor (<i>e</i>) y opacidad.....	14
3.3.4. Análisis morfológico: Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM) de la superficie termo-comprimida y crio-fracturada	15
3.3.5. Análisis mecánico: Pruebas de tracción uniaxial	15
3.3.6. Análisis reológico	16
3.3.7. Análisis funcional: Propiedades antioxidantes, antimicrobianas y ecotoxicidad	16
4. Resultados y discusión.....	17
4.1. Análisis estructural: ATR/FTIR y DRX.....	17
4.2. Análisis térmico y cristalino: TGA, DSC y cinética de cristalización no isotérmica por DSC	22
4.3. Análisis fisicoquímico: MC, WCA, <i>e</i> y opacidad	28
4.4. Análisis morfológico: FESEM de la superficie termo-comprimida y crio-fracturada	33
4.5. Análisis mecánico: Pruebas de tracción uniaxial.....	33
4.6. Análisis reológico.....	35
4.7. Análisis funcional: Propiedades antioxidantes, antimicrobianas y ecotoxicidad	37
5. Análisis de factibilidad económica de producción a escala industrial	41
6. Conclusiones	4241
7. Trabajos futuros	42

8. Presentaciones	42
9. Bibliografía.....	<u>43</u> 42

1. Resumen

El objetivo de este trabajo fue analizar películas a base de mezclas de PCL/almidón termoplástico (TPS) obtenidas mecano-químicamente *vía* esterificación organocatalítica del ácido salicílico (SalAc – agente esterificante) empleando el ácido tartárico (TAc) como organocatalizador para su potencial aplicación como material de envasado alimentario activo y sustentable. Para ello, seis formulaciones fueron fabricadas y etiquetadas como sigue: 1) TPS, 2) PCL, 3) una mezcla 50:50 de TPS y PCL (TPS/PCL), 4) TPS/PCL conteniendo SalAc al 2 % p/p con respecto al peso de la mezcla matriz polimérica/plastificante (límite máximo permitido) (TPS/PCL+SalAc), 5) TPS/PCL conteniendo TAc (misma relación molar que el SalAc) (TPS/PCL+TAc), y 6) TPS/PCL conteniendo una mezcla molar 1:1 de SalAc y TAc (TPS/PCL+SalAc+TAc). Los materiales fueron luego analizados en términos estructurales, térmicos, cristalinos, fisicoquímicos, morfológicos, mecánicos, reológicos y funcionales. Los resultados obtenidos demostraron que la presencia de SalAc produce la esterificación con el TPS, mejorando la compatibilidad con PCL, mientras que el TAc, en ausencia de un agente esterificante, mostró un efecto hidrolizante sobre el TPS y produjo la descarboxilación sobre el PCL. El SalAc actuó como antioxidante, así inhibiendo parcialmente la descarboxilación del PCL. Sin embargo, esta reacción no fue determinante en el desempeño fisicoquímico y mecánico general de los materiales desarrollados. La adición del SalAc y el TAc, separadamente y mezclados, en los materiales a base de PCL/TPS provocaron también una disminución de la viscosidad respecto al material TPS/PCL. Respecto a la actividad antioxidante, los valores fueron bajos en todas las formulaciones, sin alcanzar niveles significativos. Por otro lado, las propiedades antimicrobianas de los materiales conteniendo esencialmente SalAc fueron sobresalientes, principalmente contra la *Pseudomona aeruginosa* (bacteria Gram negativa). Sin embargo, un efecto eco-tóxico sobre plántulas de lechuga (*Lactuca sativa*) fue principalmente observado a causa del uso de SalAc, el cual podría ser relacionado a su efecto dosis dependiente, así limitando la potencial compostabilidad de los materiales. Con perspectiva al escalamiento de tales materiales, ninguno logró mejorar las propiedades mecánicas y reducir la naturaleza hidrofílica del TPS.

2. Introducción

2.1. Marco teórico

Los sistemas de economía circular dentro de la industria de envases alimentarios de un solo uso aún son una necesidad no cumplida, ya que todavía estos son ampliamente manufacturados a partir de polímeros derivados del petróleo (1). Esto a pesar de que durante al menos los últimos 30 años, científicos, tecnólogos e industriales/transformadores del plástico han realizados sobresalientes inversiones de tiempo y dinero para el desarrollo de materiales de envases alimentarios sustentables. Sin embargo, las principales limitaciones de los materiales propuestos a base de polímeros naturales (polisacáridos, proteínas y lípidos) han sido inherentemente relacionadas a 1) la naturaleza del polímero biodegradables (hidrofilicidad y fragilidad de los materiales resultantes) y 2) una estrecha ventana de procesamiento para su escalamiento industrial (2). En particular, las limitaciones tecnológicas de los envases alimentarios a base de almidón han sido tratadas de ser solventadas por medio de: 1) el agregado de distintos nanocompuestos, 2) el uso de diversos plastificantes, 3) la modificación del almidón y 4) la mezclas almidón/polímeros hidrofóbicos biodegradables (3). Con respecto a este último punto, las mezclas almidón/polímeros hidrofóbicos biodegradables han tenido un inconveniente aún más específico, y es la separación de fases entre ellos, es decir, muestran una incompatibilidad termodinámica (4). A pesar de esto, las mezclas almidón/PCL han sido sugeridas para el desarrollo de envases alimentarios sustentables, ya que tanto el almidón como la PCL son considerados polímeros biodegradables (5). Además, la PCL es un polímero termoplástico alifático, el cual tiene bajo punto de fusión (alrededor de 60 °C) (6). Por lo tanto, el uso de la PCL en mezclas a base de almidón, idealmente, permitiría una reducción de la hidrofilicidad del almidón y un mejor procesamiento por medio de las primordiales tecnologías, actualmente, disponibles dentro de la industria de la transformación plástica: extrusión e inyección (6,7). Tomando todos estos puntos en consideración, la novedad de este trabajo está enfocada en la potencial compatibilización *in situ* bajo condiciones mecano-químicas, fundamentalmente extrusión reactiva (ER), de las mezclas almidón/PCL *vía* esterificación organocatalítica del ácido salicílico (SalAc) sobre la estructura del almidón con el propósito de incrementar la adhesión interfacial (mejores interacciones químicas) entre el almidón salicilado organocatalíticamente y la PCL.

Vale la pena destacar que el SalAc fue seleccionado como agente/sustrato esterificante, no solamente con el propósito de injertar/esterificar el grupo salicililo sobre la estructura del

almidón para mejorar la compatibilidad almidón/PCL, sino también su adición a la mezcla almidón/PCL fue intencionado para el desarrollo de un material de envasado alimentario activo y sustentables. El SalAc posee actividad antioxidante y antimicrobiana (8–11), es decir, el SalAc no solo podría funcionar como un reactante en el proceso de esterificación, sino que también puede conferir propiedades antimicrobianas y antioxidantes a los materiales obtenidos, así extendiendo la vida útil de los productos alimenticios contenidos en ellos (12). Estos beneficios adicionales son esenciales para el desarrollo de materiales más eficaces y multifuncionales en el sector de envases alimentarios. En la literatura también ha sido informado el efecto regulador del crecimiento de las plantas mediante el uso del SalAc (13–15). Se podría, por lo tanto, especular que la adición del SalAc podría ser útil para la manufactura de materiales de envasado alimentarios activos y sustentables, los cuales una vez descartados y degradados en el suelo pueden dar un aporte benéfico al desarrollo de cultivos alimentarios mediante su adsorción por parte de las plantas.

Por otra parte, el ácido tartárico (TAc) fue seleccionado como organocatalizador verde grado alimentario, ya que 1) puede ser obtenido a partir de residuos alimentarios tales como los desechos de la uva (principalmente en la industria vinícola) y el limón (16), así incentivando la economía circular y 2) su efecto organocatalizador para inducir eficazmente la esterificación de los grupos acilo (17), butirilo (18) y propilo (19) sobre el almidón ha sido demostrada en la literatura sin recurrir a catalizadores metálicos (20–22). Este enfoque es particularmente interesante en el desarrollo de materiales de envasado alimentario, en los cuales la calidad e inocuidad son prioridades, así como los riesgos ambientales y toxicológicos de los materiales descartados deben ser mitigados apropiadamente (23).

Adicionalmente, la modificación de los polímeros *vía* mecano-química aún es, en general, un campo incipiente tanto dentro de la comunidad científica, así como dentro de la industria de la transformación plástica, ya que los primeros carecen típicamente de los equipamientos de escalado industrial, mientras que los segundos tienen el equipamiento, pero usualmente no disponen del recurso humano altamente calificado para direccionar estas actividades (24). Vale la pena notar que el procesamiento de los polímeros *vía* mecano-química implica que todas las modificaciones químicas sobre los polímeros son inducidas mecánicamente, con o sin aplicación de temperatura a altas o bajas presiones (25). En este sentido, existe un amplio consenso en la literatura que indica que la extrusión reactiva (ER) es el principal proceso mecano-químico (26–28). La ER como proceso mecano-químico tiene como ventaja que la modificación del polímero es dada en un solo paso mientras ocurre su procesamiento, es decir, el procesamiento y la modificación del polímero es llevado a cabo

simultáneamente, así mejorando la eficiencia energética del proceso. Igualmente, la ER tiene como ventaja que es un procesamiento libre de agua u otro solvente agregado intencionalmente, y requiere poca mano de obra una vez optimizado el proceso (29). Esto estaría en línea con las tendencias globales de la industria 4.0 y el cuidado del agua (30).

En vista de todo lo anterior, las siguientes preguntas serán atendidas en este trabajo: 1) el TAc podría actuar como organocatalizador para la esterificación del grupo salicililo sobre la estructura del almidón, así mejorando la compatibilidad almidón/PCL? 2) el TAc podría generar otras reacciones secundarias indeseables tales como la transesterificación (descarboxilación) de la PCL? (31–33), 3) podría SalAc inhibir la potencial existencia de la reacción de transesterificación de la PCL por el TAc debido a su actividad antioxidante o a causa de su inducción en la orientación de la reacción organocatalítica?, 4) podría la adición de SalAc permitir el desarrollo de un material activo y sustentable en términos antimicrobianos?, 5) Cómo afecta la adición de TAc y SalAc sobre las secciones duras (cristalinas) y suaves (amorfa) de los materiales resultantes, considerando el hecho que la PCL tiene una relevante sección cristalina como polímero semicristalino? (34) y 6) podría la adición de SalAc en las mezclas poliméricas fomentar el crecimiento de las plantas, por ejemplo, plántulas de lechuga?

2.2. Objetivo general

Analizar películas a base de mezclas de almidón/PCL obtenidos mecano-químicamente *vía* esterificación organocatalítica del ácido salicílico para su potencial aplicación como material de envasado alimentario activo y sustentable.

2.3. Objetivos específicos

- Fabricar películas a base de mezclas de almidón/PCL obtenidos mecano-químicamente *vía* esterificación organocatalítica del ácido salicílico para su aplicación como material de envasado alimentario activo y sustentable.
- Caracterizar y analizar los materiales obtenidos en términos estructurales, térmicos, cristalinos, fisicoquímicos, morfológicos, mecánicos, reológicos y funcionales.

2.4. Hipótesis

La hipótesis de este trabajo está centrada en que el almidón salicilado organocatalíticamente obtenido bajo condiciones mecano-químicas podría tener mejores interacciones químicas con la PCL, así incrementando posiblemente el desempeño de los materiales resultantes, y a su vez, obtener un material de envasado alimentario activo, el cual finalizado su ciclo de vida pueda durante su degradación en el suelo favorecer el crecimiento de los cultivos alimentarios.

3. Experimental

3.1. Materiales

Las materias primas usadas para la fabricación de las películas termoplásticas fueron almidón de maíz industrialmente manufacturado por Ingredion Argentina S.R.L. (Marca Buffalo® 034010, Buenos Aires, Argentina, pureza del almidón ~99% de acuerdo con las especificaciones del fabricante), PCL suministrada por Perstorp (Marca **Capa™** thermoplastics, grado 6800, Warrington, UK), glicerol (pureza > 99,5%, $\rho = 1.26 \text{ g/mL}$ y punto de ebullición = 290 °C) y SalAc suplido por Química Industrial Kubo y L(+)-TAc obtenido a partir de Fischer Chemical (pureza $\geq 99\%$, código: T/0200/53, lote: 1870187, CAS: 87-69-4, UK).

3.2. Formulación y manufactura de las películas

Para la manufactura de las películas, el almidón de maíz (*Zea mays*) y la PCL fueron utilizadas como matrices poliméricas, mientras que la potencial esterificación organocatalítica del almidón bajo condiciones mecano-químicas (esencialmente extrusión reactiva) fueron promovidas mediante el uso del SalAc como agente esterificante (sustrato) para la injerencia del grupo salicililo, y el empleo del TAc como organocatalizador verde grado alimentario (sustancia ‘generalmente reconocidas como segura’ – GRAS). Adicionalmente, cada uno de los sistemas de películas aquí diseñados fueron plastificados empleando 60 g de glicerol. Para este estudio, seis (6) formulaciones de película fueron confeccionadas. Dos (2) formulaciones de películas fueron preparadas por separado como películas controles a partir de 140 g, ya sea de almidón o PCL. Estas formulaciones fueron consideradas siguiendo trabajos previos (3), y fueron etiquetados como TPS y PCL. Otros cuatro sistemas de películas fueron todos preparados a partir de mezclas almidón/PCL en una relación 50:50 (70 g de almidón y 70 g de PCL) (35) para 1) determinar el efecto de la

mezcla almidón/PCL, 2) evaluar el efecto del SalAc como agente esterificante del almidón en la mezcla almidón/PCL, 3) examinar el efecto del TAc ya sea como agente esterificante del almidón o agente transesterificante de la PCL en la mezcla almidón/PCL y 4) establecer el potencial efecto organocatalizador del TAc en la esterificación del SalAc sobre el almidón en la mezcla almidón/PCL. Con este propósito, 1) un tercer sistema de película referido como PCL/TPS fue obtenido a partir de la mezcla almidón/PCL, 2) un cuarto sistema de película a base de la mezcla almidón/PCL conteniendo 0.0290 mol (4 g - 2% p/p con respecto al peso de la mezcla matriz polimérica/glicerol (200 g)) de SalAc fue manufacturado (sistema de película PCL/TPS+SalAc), 3) un quinto sistema de película a base de la mezcla almidón/PCL conteniendo 0.0290 mol (4.35 g - 2.175% p/p con respecto al peso de la mezcla matriz polimérica/glicerol (200 g)) de TAc fue hecho (sistema de película PCL/TPS fue desarrollado a partir de la mezcla almidón/PCL conteniendo simultáneamente 0.0290 moles de SalAc y TAc. Cabe notar que los sistemas de películas PCL/TPS+SalAc y PCL/TPS+TAc tuvieron la misma relación molar de SalAc y TAc con el objetivo de estudiar adecuadamente en términos químicos las posibles reacciones dadas durante el procesamiento mecano-químico (18,19). Por tal razón, los porcentajes p/p de SalAc y TAc con respecto a la mezcla matriz polimérica/glicerol fueron diferentes. Aparte de esto, los sistemas de películas conteniendo SalAc (PCL/TPS+SalAc y PCL/TPS+SalAc+TAc) tuvieron 2% p/p con respecto al peso de la mezcla matriz polimérica/glicerol (200 g) con el objetivo de no superar el límite máximo aprobado por la United States Food and Drug Administration (USFDA) (36) (no mayor al 2%) o la Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología Médica (ANMAT) de Argentina (37) (no superior al 3%). Todas las formulaciones antes referidas fueron premezcladas a mano antes de ser introducidas en la extrusora usando una cuchara de acero inoxidable. Los reactivos en polvo fueron también premezclados antes de la adición y mezcla del glicerol. Una extrusora mono-tornillo (Industrias Moroz, Modelo E22/24D, Numero 425, Argentina) constituido de cuatro zonas de calentamiento (perfil de temperatura a emplear: 60/100/110/120 °C), diámetro de camisa (Dc) de 22.4 mm, longitud de camisa (Lc) de 380 mm ($Lc/Dc=17$), diámetro de boquilla de 5.5 mm, longitud de boquilla de 123 mm y una entrada de alimentación) fue usada para la obtención de las mezclas extruidas mecano-químicamente. Cada sistema de mezcla fue introducido individualmente dentro de la extrusora a través de la tolva y todas las mezclas fueron procesadas usando una velocidad de rotación de tornillo de 100 rpm y un caudal de alimentación de 1.65 kg/hr. Los materiales extruidos (filamentos) fueron luego peletizados utilizando una peletizadora automática (Weinuo Technology Co., Ltd, Jiangsu, China). Los parámetros de procesamiento fueron seleccionados en base a estudios previos (38).

Posteriormente, una cantidad específica de cada tipo de pellet fueron pesados (90 g) y colocados dentro de un molde metálico rectangular de 30×30 cm con un espesor de 1 mm. Después de esto, tales materiales fueron introducidos en una prensa hidráulica (Proflow, Mar del Plata, Argentina). El proceso de prensado inicio con la aplicación de una temperatura de $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ sin presión durante 10 min. Seguidamente, los pellets fueron prensados a 5×10^6 Pa (50 bar) a la misma temperatura ($130\text{ }^{\circ}\text{C}$) durante 10 min. El proceso de prensado finalizó enfriando el sistema hasta temperatura ambiente ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$) mediante intercambio de calor empleando agua común a temperatura ambiente. Una vez los moldes alcanzaron la temperatura ambiente, estos fueron abiertos cuidadosamente para extraer cada sistema de película confeccionado. Por último, las películas termo-prensadas obtenidas fueron almacenadas para su posterior caracterización.

3.3. Caracterización de las películas

3.3.1. Análisis estructural: espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (ATR/FTIR) y difracción de rayos X (DRX)

Un espectrómetro de FTIR Thermo Scientific Instrument Co (modelo Nicolet 6700, Madison, Wisconsin, USA) en modo reflectancia total atenuada (ATR) fue operado por medio del software OPUS v.7.0 a una resolución de 4 cm^{-1} y a temperatura ambiente ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$) para adquirir los espectros de ATR/FTIR de las diversas películas ensayadas. Los espectros de ATR/FTIR fueron registrados a partir de 32 escaneos co-agregados en el rango espectral entre 650 y 4000 cm^{-1} , empleando el accesorio ATR horizontal de reflexión simple (Smart Orbit) y un cristal de diamante en un ángulo de incidencia de 45° . Los sistemas fueron escaneados dos veces para confirmar la reproducibilidad. Los espectros de ATR/FTIR fueron estudiados con el propósito de elucidar esencialmente la formación de nuevos enlaces covalentes y/o las potenciales interacciones químicas entre los constituyentes de las mezclas.

Los distintos tipos de películas fueron también estructuralmente analizados mediante el uso de un difractómetro PAN analytical X'Pert PRO (Países Bajos), el cual fue manejado a un voltaje de 40 kV y una corriente de 40 mA. Dicho difractómetro estaba provisto de una fuente de radiación monocromática $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406\text{ \AA}$), y los difractogramas de rayos X fueron tomados en el rango desde 5 hasta 33° a una velocidad de barrido de $1^{\circ}/\text{min}$. A partir de los difractogramas de rayos X, la distancia de los principales espaciamentos interplanares (d -spacings) fueron calculados como sigue (39):

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) - \lambda \quad \text{Ec. (1)}$$

donde λ fue 1.5406 Å and $n = 1$ (orden de reflexión).

Los valores de porcentaje de cristalinidad (X_c) fueron también calculados a partir de los difractogramas de rayos X como sigue (40):

$$X_c (\%) = A_c * A_t^{-1} * 100 \quad \text{Ec. (2)}$$

donde A_c es el área de los principales picos cristalinos de DRX de los espectros de DRX y A_t el área total de bajo los difractogramas de rayos X.

3.3.2. Análisis térmico y cristalino: Análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y cinética de cristalización no isotérmica por DSC

Las curvas de TGA fueron obtenidas a partir de un analizador termogravimétrico TA® Instruments Q500 (Hüllhorst, Alemania). El referido equipamiento fue operado bajo atmósfera de aire (flujo: 30 mL/min) a una tasa de calentamiento constante (10 °C/min) desde 35 °C hasta 700 °C. Los especímenes de muestras ensayados pesaron entre 4.4 y 14.8 mg, y las curvas de TGA fueron registradas por triplicado con el propósito de asegurar la reproducibilidad de los resultados. Las desviaciones estándar (DS) entre las réplicas de muestras fueron menores al 1%, y una curva de TGA representativa por cada tipo de película fue informada.

Las curvas de DSC fueron obtenidas utilizando un calorímetro TA® Instruments Q2000 para determinar los parámetros relacionados a las transiciones de fase de segundo orden subcero de las secciones suaves (amorfa – temperatura de transición vítrea (T_g) y cambio de capacidad calorífica (ΔC_p)) y duras (cristalina – temperatura y entalpía de cristalización de cristalización (T_c , ΔH_c) y temperatura y entalpía de fusión (T_m , ΔH_m)) de los materiales desarrollados. Para esto, muestras de cada sistema de película entre 5 y 10 g fueron independientemente pasadas dentro de cacerolas, y subsecuentemente fueron herméticamente cerradas. A parte de esto, una cacerola de aluminio vacía fue usada como una referencia. Los especímenes de muestras fueron previamente sometidos a calentamiento desde 30 hasta 110 °C a una tasa de calentamiento de 10 °C/min bajo una atmósfera de nitrógeno (velocidad de flujo de 50 mL/min), y a continuación las muestras

fueron mantenidas a 110 °C durante 5 min. Esto fue realizado con el propósito de 1) borrar la historia térmica y la humedad de los materiales y 2) lograr la completa fusión de las películas ensayadas (41). Tras este primer calentamiento, los especímenes de muestras fueron enfriados hasta -90 °C a diferentes tasas de enfriamiento (5, 10, 15, 20 y 30 °C/min) empleando un intracooler TA® Instruments Refrigerated Cooling Systems 90 (RCS90) (Hüllhorst, Germany) para registrar los valores de T_c and ΔH_c con el propósito de estudiar la cinética de cristalización no-isotérmica de todos los sistemas de película diseñados. Después de esto, las muestras fueron sometidas a un segundo calentamiento desde -80 °C hasta 180 °C a una tasa de calentamiento de 10 °C/min para obtener los parámetros relacionados a las secciones suaves (T_g y ΔC_p) y duras (T_m y ΔC_p). Cada condición fue ensayada por triplicado para cada sistema de película, y los resultados fueron denotados como la media \pm desviación estándar (DS) de los parámetros analizados. Los valores de X_c fueron también calculados a partir de las curvas de DSC tras el segundo calentamiento como sigue (42):

$$X_c (\%) = \left(\frac{\Delta H_m}{w_{PCL} \times 142 \text{ J/g}} \right) \times 100 \quad \text{Ec. (3)}$$

donde w_{PCL} es la fracción en peso de PCL, ΔH_m la entalpía de fusión experimental y 142 J/g es el valor de la entalpía de fusión de la PCL 100% cristalino (142 J/g) (43).

El método propuesto por Dobrev et al. (44) fue usado para estudiar la cinética de cristalización no-isotérmica en términos de los valores de actividad de nucleación (N_a) de cada tipo de película. Este método está basado en la relación entre la velocidad de enfriamiento y las diferencias entre las temperaturas de fusión y cristalización. Más detalles acerca de los cálculos para obtener los valores de N_a puede ser vistos en Lv et al. (45) o Gutiérrez et al. (41). Valores de N_a cercanos a 0 denota que los aditivos agregados a la matriz polimérica son activos e inducen la formación de núcleos cristalinos, así facilitando la cristalización. Valores $N_a = 1$ sugieren que los aditivos son inertes, es decir, el mecanismo de cristalización es similar que la matriz polimérica sin aditivos. Valores de N_a superiores a 1 indican que los aditivos impiden/dificultan la nucleación, lo cual indica que la cristalización del material ocurre con menor facilidad a causa de a una menor cantidad de núcleos cristalinos disponibles o a una mayor resistencia a la reorganización molecular (45,46).

3.3.3. Análisis fisicoquímico: Contenido de humedad (MC), ángulo de contacto de agua (WCA), espesor (e) y opacidad (Op)

Los valores de MC para las películas testeadas fueron gravimétricamente determinados, secando independientemente aprox. 0,5 g de cada tipo de espécimen de muestra en un horno a 105 °C durante 24 h (47). Los valores de MC fueron calculados como sigue:

$$MC (\%) = \frac{W_i - W_f}{W_i} \times 100 \quad \text{Ec. (4)}$$

donde W_i es el peso de la película húmeda y W_f el peso de la película seca.

Tres replicas por tipo de película fueron ensayados para calcular los valores de MC (%), los valores promedios \pm DS fueron informados.

Para obtener los valores de WCA (°), una gota de agua destilada (2 μ L) fue tomada por medio del uso de una jeringa (KDL Corp., Shanghai, China), y a continuación dicha gota fue diligentemente colocada sobre la superficie de cada tipo de película. Los valores de WCA fueron rápidamente adquiridos a temperatura y atmosfera ambiente (30 °C, 1 atm) con el propósito de evitar la adquisición de valores de WCA erróneos a causa del hinchamiento normal de las películas a base de almidón expuestas al agua. Un microscopio digital USB (modelo DIGMIC200X, China) operado con un software de análisis de imágenes 220X 2.0MP, con una precisión de 0.01° fue usado para la referida determinación. Múltiples medidas de WCA (al menos 12) fueron captadas por tipo de película para determinar las variaciones de tal parámetro (48). Los valores de WCA fueron reportados como los valores medios \pm DS. Una imagen representativa de los valores de WCA por tipo de película fue también mostrada.

Los valores de espesor (e) de cada tipo de película fueron obtenidos empleando un micrómetro (Liuling, Shanghai, China) con una precisión de \pm 0.001 mm. Tales determinaciones fueron hechas en cinco posiciones al azar a partir de cada tipo de película. Los valores de e fueron reportados como el promedio \pm DS.

Los valores de opacidad (Op) de cada tipo de película fueron calculados empleando los valores promedio de e , y adquiriendo los valores de absorbancia a 350 nm (A_{350}) usando un espectrofotómetro UV-Vis 2800 (UNICO instruments Co., Ltd., Shanghai, China). Los valores de Op fueron estimados como sigue (49): $Op = A_{350}/e$. Cabe notar que los valores de A_{350}

fueron registrados por triplicado para reflejar las variaciones (DS) inherentes a esta determinación. Los valores de Op fueron mostrados como los valores medio \pm DS.

3.3.4. Análisis morfológico: Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM) de la superficie termo-prensada y crio-fracturada

Un FESEM Carl Zeiss Supra55 (Oberkochen, Germany) operado a un voltaje de aceleración de 10 kV fue utilizado para tomar las imágenes de FESEM de la superficie termo-prensada y crio-fracturada de cada tipo de película testeado. Las imágenes de FESEM de la superficie termo-prensada y crio-fracturada fueron captadas a 500 \times y 1,0 k \times de aumento, respectivamente. Particularmente, los especímenes de muestras crio-fracturados fueron obtenidas sumergiendo directamente en nitrógeno líquido piezas pequeñas de cada tipo de película, y subsecuentemente fueron mecánicamente fracturadas con el propósito de apreciar su superficie transversal. Todas las muestras fueron posteriormente recubiertas por pulverización catódica (Turbomolecular Pumped Coater, Q150T ES PLUS, Quorum Technologies) con una delgada capa de cromo generada por ionización a partir de un haz de iones Ar⁺. Tras el recubrimiento de todas las muestras de película a una tasa de 0.1 nm/min, los referidos materiales fueron introducidos en el FESEM para su observación.

3.3.5. Análisis mecánico: Pruebas de tracción uniaxial

Las curvas de fuerza-desplazamiento de cada material fueron obtenidas en modo uniaxial a partir una máquina INSTRON® EMIC 23-50, trabajando una velocidad de tracción de 1 mm/s a 25 °C. Tales curvas fueron luego transformadas a curvas de tensión-deformación en concordancia con la norma ASTM D882-10 (50) con el propósito de calcular los distintos parámetros mecánicos (tensión máxima (σ_m), deformación en el punto de ruptura (ϵ_b), módulo de Young (E) y tenacidad (T)) de cada tipo de película. Múltiples probetas cortadas en forma de hueso (12) fueron ensayadas por tipo de película hasta la ruptura. El espesor de la longitud calibrada de cada probeta ensayada fue previamente registrado por triplicado usando un micrómetro. Igualmente, antes de cada ensayo la distancia entre las mordazas fue también medida por triplicado empleando un calibre. Los diversos parámetros mecánicos fueron informados como el promedio \pm DS.

3.3.6. Análisis reológico

Las propiedades reológicas a partir los distintos pellets de los materiales extruidos (pellets usados para la formación de las películas) fueron llevadas a cabo a 110 °C, utilizando un reómetro capilar de doble barril (Instron[®], modelo Ceast SR50), el cual fue operado por el software CeastVIEW 6.30. Las muestras fueron ensayadas estrictamente siguiendo a Gutiérrez et al. (41) a tres diferentes velocidades de cizallamiento (γ): 500, 1000 y 2500 s⁻¹. Las correcciones de Bagley y Rabinowitsch fueron realizadas a toda la data, gracias a las características intrínsecas del instrumento: 2 capilares de 20 mm y 5 mm de longitud y diámetro de 1 mm (diámetro del capilar) y 15 mm de diámetro del barril. Los resultados fueron graficados como viscosidad (Pa·s) vs. tasa de cizallamiento (s⁻¹).

3.3.7. Análisis funcional: Propiedades antioxidantes, antimicrobianas y ecotoxicidad

El análisis de las propiedades antioxidantes de los diversos tipos de película fue realizado mediante el método de la capacidad de captura/barrido del radical 2,2-difenil-2-picrilhidrazilo (DPPH•) (51,52). En breve, fragmentos de cada tipo de película (150 mg) fueron inmersos en 10 mL de metanol al 80% durante 1 h bajo agitación constante. Los fragmentos fueron posteriormente disgregados usando una varilla de vidrio, y a continuación, la solubilización fue permitida por 24 h a temperatura ambiente (30 °C). Luego, las muestras fueron sonicadas por 30 min. Después de esto, los fragmentos de película insoluble fueron removidos por filtración. El volumen de los extractos obtenidos fue determinado y almacenado a 20 °C. A partir de los extractos hechos (extractos conteniendo las sustancias antioxidantes hidrosolubles de las películas), tres réplicas de cada tipo de extracto fueron evaluadas. Para esto, 10 µL de cada tipo de extracto fueron independientemente mezclados con 140 µL de una solución estandarizada del radical DPPH•, y a continuación, la reacción se dejó avanzar en oscuridad durante 1 h. Tras este tiempo, la absorbancia de las microplacas conteniendo las soluciones antes descritas fue determinada a 515 nm. Cabe notar que un blanco fue preparado a partir de 140 µL de solución estandarizada del radical DPPH• y 10 mL de metanol al 80%.

El ensayo de las propiedades antimicrobianas fue realizado siguiendo la norma ISO 22196 (53), el cual está basado en la metodología del halo de inhibición (3). Las pruebas fueron hechas por triplicado sobre cada tipo de película. Para esto, piezas de películas circulares de 13 mm de diámetro ($\varnothing = 13$ mm) fueron esterilizadas, y a continuación, tales materiales

fueron inoculados por microorganismos Gram positivos (*Listeria innocua* y *Staphylococcus aureus*) y Gram negativos (*Escherichia coli* y *P. aeruginosa*), e incubadas a 36 °C durante 24 a 48 h para permitir el crecimiento microbiológico. Subsecuentemente, los halos de inhibición (mm) fueron medidos para cada tipo de película alrededor de las muestras (54).

El análisis de ecotoxicidad sobre plántulas de lechuga (*Lactuca sativa*) fue realizado por triplicado a partir de cada tipo de película polvoreada a 1 mg/mL. El protocolo descrito por Gutiérrez et al. (41,55), fue seguido rigurosamente para este ensayo. Un control de solamente agua destilada fue usado como sistema de referencia. El crecimiento de las raíces primarias de las plántulas fue denotado como los valores medios (%) \pm DS.

4. Resultados y discusión

4.1. Análisis estructural: ATR/FTIR y DRX

Todos los espectros de ATR/FTIR obtenidos denotaron bandas de absorción a 3297 cm^{-1} (**Figura 1A**), las cuales puede ser asociadas a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilos (-OH) a partir de cualquiera de los constituyentes de las formulaciones de las películas: TPS, PCL, glicerol, SalAc y TAc. Otras bandas de ATR/FTIR fueron observadas a 2869 y 2941 cm^{-1} en todos los espectros. Dichas bandas de ATR/FTIR son comúnmente atribuidas a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H en los grupos metileno (-CH₂). Curiosamente, dos bandas de ATR/FTIR a 2360 y 2330 cm^{-1} fueron únicamente observadas para las películas conteniendo el TAc (PCL/TPS+TAc y PCL/TPS+SalAc+TAc). Notoriamente, estas bandas de absorción son normalmente conferidas a la presencia de monóxido de carbono (CO). De acuerdo a Lipik et al. (31), los diácidos pueden desencadenar la reacción de descarboxilación de la PCL bajo condiciones suaves *vía* radicales libres. Referida reacción inicia con la eliminación de un grupo carboxilo (-COOH) de la PCL, así resultando en la formación de CO. Por tal razón, las bandas de ATR/FTIR a 2360 y 2330 cm^{-1} para las películas de PCL/TPS+TAc y PCL/TPS+SalAc+TAc podrían ser relacionadas al CO ocluido dentro de tales materiales, como resultado de la reacción de descarboxilación de la PCL en presencia de TAc (**Figura 2** – ver recuadro azul). Vale la pena resaltar que el TAc es un diácido. Por tanto, TAc no solo podría servir como un organocatalizador para la obtención del almidón salicilado organocatalíticamente, sino también actuaría como un agente descarboxilante de la PCL bajo las condiciones mecano-químicas seleccionadas. La intensidad de las referidas bandas analizadas fue más baja para la película de PCL/TPS+SalAc+TAc que la película de PCL/TPS+TAc. Considerando todo lo anterior, el

SalAc podría estar parcialmente inhibiendo/impidiendo la reacción de descarboxilación, así atenuando la intensidad de las mencionadas bandas. Esto podría ser explicado mediante dos hipótesis: 1) el SalAc (compuesto antioxidante bien conocido) podría captar/barrer los radicales libres necesarios para la reacción de descarboxilación (**Figura 2** – ver recuadro verde) (56) y/o 2) el SalAc podría captar/acomplejar el TAc durante la obtención del almidón salicilado organocatalíticamente (**Figura 2** – ver recuadro rojo), así impidiendo la reacción de descarboxilación (17). En base al análisis previo, la siguiente especulación podría ser establecida: los radicales libres generados durante la reacción de descarboxilación de la PCL en presencia de TAc podría favorecer la absorción de agua y reducir la cristalinidad de la película de PCL/TPS+TAc con respecto a la película de PCL/TPS+SalAc+TAc. Por lo cual, la adición de SalAc impediría la descarboxilación (despolimerización) de la PCL en la presencia de TAc. Por otro lado, todos los sistemas de películas a base de PCL exhibieron una banda de ATR/FTIR situada a 1722 cm^{-1} , la cual es característica del estiramiento de los grupos ésteres ($\text{C}=\text{O}$). Dicha banda de ATR/FTIR podría ser conferida a los enlaces ésteres naturalmente contenidos en la estructura polimérica de la PCL, así como los potenciales nuevos enlaces ésteres formados durante la síntesis mecano-química del almidón salicilado organocatalíticamente (57). La banda de ATR/FTIR a 1464 cm^{-1} puede ser atribuida a vibraciones de deformación de los enlaces C-H, mientras que las bandas localizadas a 1364 cm^{-1} , 1249 cm^{-1} y 1152 cm^{-1} son frecuentemente asociadas a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-O en los ésteres. Por otro lado, una banda prominente a 1020 cm^{-1} fue observada en todos los sistemas de película a base de TPS analizados (**Figura 1B**). Esta banda de ATR/FTIR es comúnmente imputada a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-O-C característicos de los carbohidratos tales como el TPS. Sin embargo, es bien conocido, que la despolimerización/hidrólisis del almidón causa una atenuación de la intensidad de mencionada banda (17) (57). Esto a causa de la ruptura de los enlaces glicosídicos C-O-C, responsables de la unión entre sus unidades de glucosa. Dentro de este marco, una disminución remarcable de la intensidad de referida banda espectral fue observada para la película de TPS/PCL+TAc (**Figura 1B**). Esto constituiría una prueba evidente de la despolimerización/hidrólisis del almidón provocada por el TAc (**Figura 2** – ver recuadro amarillo). Hallazgos similares fueron informados por Lagunes-Delgado et al. (17) para espumas a base de almidón de maíz extruidas reactivamente mediante acetilación organocatalítica usando el TAc como organocatalizador verde grado alimentario. Adicionalmente, la evolución de los espectros FTIR permite evaluar la eficiencia del proceso de esterificación, destacando la importancia de las bandas posicionadas a 3297 cm^{-1} , 1722 cm^{-1} y 1020 cm^{-1} como indicadores clave de la conversión de los grupos hidroxilos a ésteres

y la formación de nuevas estructuras cristalinas en el material (58). En este contexto, la película de TPS/PCL+SalAc aparentemente logró una esterificación más eficiente del grupo salicililo sobre la estructura del almidón, ya que una remarcable disminución de la banda 3297 cm^{-1} y un mayor aumento en la intensidad de 1722 cm^{-1} sugiere una conversión más efectiva de los grupos hidroxilos a grupos ésteres, es decir, la reacción de esterificación del grupo salicililo sobre la estructura del almidón avanzó inesperadamente mejor en ausencia del organocatalizador (TAc) que en presencia de este. Esto probablemente debido a que la acción organocatalítica del TAc puede perder su acción intencionada, ya que otras reacciones inesperadas tales como las antes descritas (descarboxilación de la PCL e hidrólisis del almidón) pueden limitar su foco/acción.

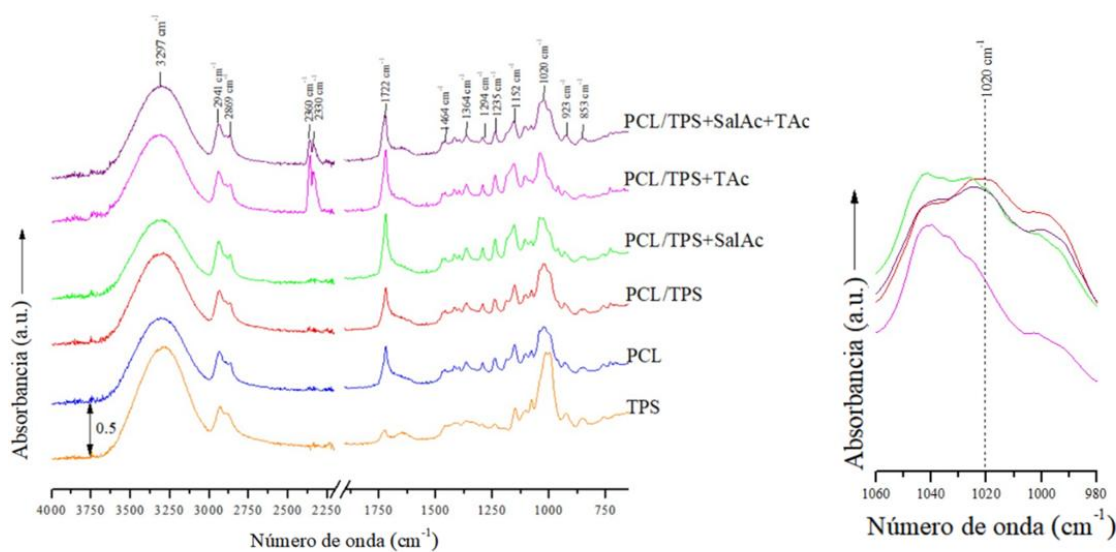


Figura 1. (A) Espectros de ATR/FTIR de las diferentes películas estudiadas en todo el rango de absorbancias. **(B)** Espectros de ATR/FTIR normalizados en el rango de absorbancias entre 980 y 1020 cm^{-1} para el análisis de la hidrólisis de los enlaces glicosídicos C–O–C del almidón. Sistemas de película analizados: almidón termoplástico (TPS), poli(ϵ -caprolactona) (PCL), PCL/TPS, PCL/TPS + ácido salicílico (PCL/TPS+SalAc), PCL/TPS + ácido tartárico (PCL/TPS+TAc) y PCL/TPS+SalAc+TAc.

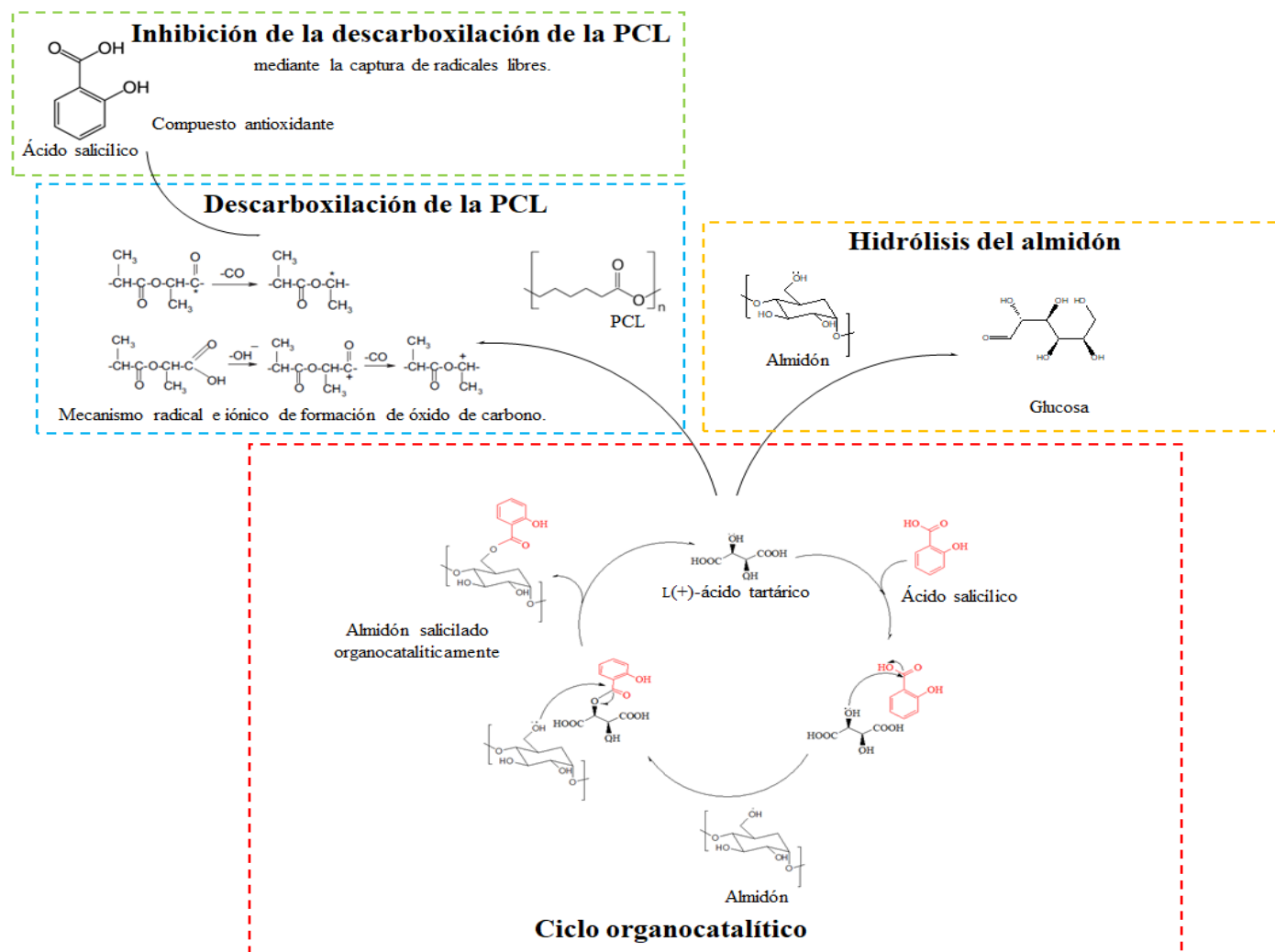


Figura 2. Esquemas de las potenciales reacciones químicas dadas durante el procesamiento mecano-químico de mezclas reactivas a base de TPS/PCL.

Los difractogramas de rayos X de los distintos tipos de películas fueron informados (**Figura 3**), observando que la película de TPS fue el material más amorfo ($X_c < 1\%$), casi sin la exhibición de algún pico de DRX. Todos aquellos sistemas de película a base de PCL mostraron picos de DRX a $2\theta = 21.36^\circ$ (distanciamiento interplanar 4.2 \AA – plano cristalográfico 110), 22.05° (4.0 \AA – 111) y 23.7° (3.8 \AA – 200). Difractogramas similares fueron hallados por Dodda et al. (59) para películas a base de PCL/ácido poli(láctico) (PLA) o PCL/ácido poli(láctico-*co*-glicólico). Cabe notar que no fueron observados desplazamientos 2θ de los referidos picos de DRX, así revelando que las condiciones mecano-químicas seleccionadas mantuvieron inalterados el ordenamiento cristalográfico y el espaciamiento interplanar de la PCL, es decir, no existe evidencia acerca de algún cambio polimórfico de la PCL. Dentro de este contexto, las reacciones químicas dadas durante el procesamiento de los materiales aquí testeados no alteraron la estructura cristalina y el espaciamiento interplanar de la fase rica en PCL (sección suave). Además de esto, el valor más alto de X_c ($31 \pm 1\%$) fue para la película de PCL (material más cristalino) en contraste a la película de TPS (material más amorfo – $X_c < 1\%$), así indicando que la mayor contribución a la cristalinidad de las películas a base de PCL fue otorgada por la PCL. En esta línea, las películas a base de PCL/TPS mostraron lógicamente valores más bajos de X_c en comparación a la película de PCL (PCL pura). Particularmente, la PCL/TPS+TAc reveló una ligera disminución ($p \geq 0.05$) de los valores de X_c ($21 \pm 1\%$) con respecto a la película de PCL/TPS ($23 \pm 1\%$). Esto podría ser relacionado a la reacción de descarboxilación de la PCL promovida por la presencia de TAc, así como fue analizado a partir de los espectros de ATR/FTIR. Se podría, por lo tanto, pensar especulativamente que la descarboxilación de la PCL ocurre preferencialmente sobre su sección cristalina, de esto modo declinando los valores de X_c para la película de PCL/TPS+TAc con relación a la película de PCL/TPS (60). Por el contrario, la película de PCL/TPS+SalAc+TAc presentó un aumento de los valores de X_c ($30 \pm 1\%$) respecto a la película PCL/TPS+TAc ($21 \pm 1\%$). Este incremento en los valores de X_c podría estar relacionado a 1) la acción antioxidante del SalAc, así capturando los radicales libres necesarios para la reacción de descarboxilación, y como un resultado, la inhibición parcial de la despolimerización de la PCL es obtenida y/o 2) el SalAc podría captar/acomplejar el TAc durante la obtención del almidón salicilado organocatalíticamente, de este modo no afectando a la PCL, especialmente, su sección cristalina. Estos resultados estarían en concordancia con el análisis hecho a partir de los espectros de ATR/FTIR. Por lo tanto, el SalAc podría modular la reacción de descarboxilación de la PCL en presencia de TAc, lo cual evitaría la extensiva fragmentación de las cadenas poliméricas de la PCL, y mantendría una mayor organización estructural en la matriz polimérica. Adicionalmente, valores más altos de X_c para la película de

PCL/TPS+SalAc+TAc ($30 \pm 1\%$) que para la película de PCL/TPS ($23 \pm 1\%$) fueron notados. Esto reafirmaría la idea que el almidón salicilado organocatalíticamente *vía* esterificación fue dada, resultando en el aumento de los valores de X_c . Es importante notar que la película de PCL/TPS+SalAc+TAc ($30 \pm 1\%$) alcanzó valores de X_c comparables a la película de PCL pura ($31 \pm 1\%$).

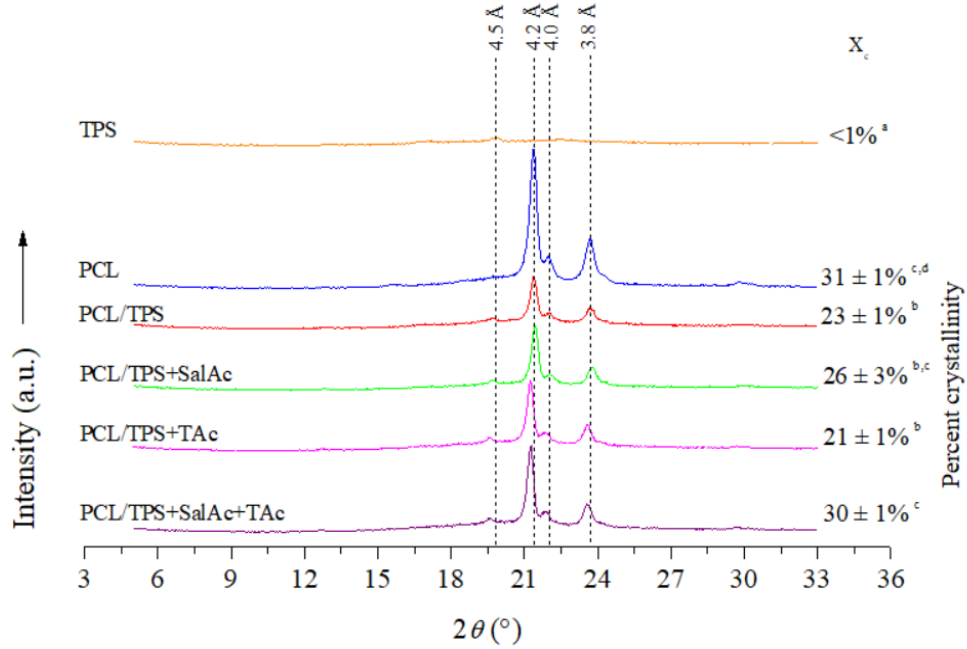


Figura 3. Difractogramas de rayos X el rango de 2θ de 5 hasta 33° , y valores de X_c de los diversos sistemas de películas analizados. Sistemas de película analizados: almidón termoplástico (TPS), poli(ϵ -caprolactona) (PCL), PCL/TPS, PCL/TPS + ácido salicílico (PCL/TPS+SalAc), PCL/TPS + ácido tartárico (PCL/TPS+TAc) y PCL/TPS+SalAc+TAc. Letras minúsculas en superíndice iguales en la misma columna indican no importantes diferencias significativas ($p \leq 0.05$).

4.2. Análisis térmico y cristalino: TGA, DSC y cinética de cristalización no isotérmica por DSC

El análisis termogravimétrico a partir de las curvas de TGA de las películas manufacturadas (**Figura 4A**) develó que la película de TPS comenzó una degradación térmica antes que la PCL, es decir, el TPS tiene una menor estabilidad térmica que la PCL. Esto podría ser explicado a causa de la naturaleza intrínseca de cada matriz polimérica, ya que la primera tiene una alta afinidad por el agua en respecto a la segunda. Este hecho provocaría una pérdida de masa inicial más significativa a temperaturas relativamente bajas, la cual estaría

ligada a la pérdida de agua fisisorbida, así contribuyendo a su degradación temprana. Además de esto, la energía de disociación de los enlaces glucosídicos del almidón es más baja que los enlaces ésteres de la PCL (61). Una clara disminución en el inicio de la temperatura degradación térmica de la fase rica en TPS fue también notada en la película de PCL/TPS con respecto a las películas de TPS (ver recuadro en la parte superior derecha de la **Figura 4A**). Esto demuestra el efecto natural de la dispersión entre ambos polímeros, lo cual provoca la degradación térmica temprana del TPS (62). A parte de esto, la adición de TAc o SalAc pronunciaron el inicio de la degradación térmica de la fase rica en TPS en las películas a base de PCL/TPS como sigue: $PCL/TPS+TAc < PCL/TPS+SalAc < PCL/TPS+SalAc+TAc \approx PCL/TPS$ (ver recuadro en la parte superior derecha de la **Figura 4A**). Dos eventos pueden ser resaltados a partir de esto: 1) TAc provoca una degradación térmica más a fondo de la fase rica de TPS en la película de PCL/TPS+TAc en comparación a la película de PCL/TPS. Esto estaría eventualmente relacionado a la hidrólisis de la fase rica en TPS a causa del TAc. Esto concuerda con las evidencias espectroscópicas observadas a partir de los espectros de ATR/FTIR, y 2) la adición de SalAc y TAc simultáneamente no alteró el inicio de la degradación térmica de la fase rica en TPS. Esto último podría ser atribuido a la formación del almidón salicilado organocatalíticamente, el cual podría mantener el inicio de la degradación térmica de la fase rica en TPS en la película de PCL/TPS+SalAc+TAc respecto a la película de PCL/TPS. Un análisis más exhaustivo de la degradación térmica puede ser realizado a partir de las curvas de DTGA de las películas (**Figura 4B**). En este sentido, todos los tipos de películas revelaron una clara separación de fase (inmiscibilidad, alta anisotropía/heterogeneidad, baja adhesión interfacial y cohesión intermolecular) entre las fases ricas en TPS y PCL (63). Esto fue observado por un pico de máxima temperatura de degradación térmica (T_{max}) a 319 y 406 °C, respectivamente. Por lo tanto, ninguna de las condiciones mecano-químicas seleccionadas logro reducir la separación de fase entre la PCL y el TPS. Además, una ligera separación de fase entre el almidón y el glicerol fue observada para la película de TPS. Cabe destacar que la película de TPS/PCL+TAc mostró un pico adicional de DTGA a 242 °C en comparación a las demás formulaciones de películas a base de PCL/TPS. Esto subrayaría la idea de la reacción de despolimerización/hidrólisis de la fase rica de TPS en presencia del TAc, ya que fragmentos de almidón hidrolizado (menor peso molecular) podrían ser generados y degradados a valores de T_{max} más bajos. Además, un ligero desplazamiento de los picos de DTGA de la fase rica en PCL hacia valores de T_{max} más bajos fue observado para las películas de TPS/PCL+TAc y PCL/TPS+SalAc+TAc en relación con la película de TPS/PCL. Esto acentuaría las evidencias que el TAc causó la descarboxilación sobre la PCL, así reduciendo probablemente su peso molecular, y como consecuencia un corrimiento de los picos de

DTGA asociados a la fase rica de PCL fueron exhibidos para las películas de TPS/PCL+TAc y PCL/TPS+SalAc+TAc. En sinopsis, la presencia del TAc en las mezclas de TPS/PCL genera hidrólisis de almidón en la fase rica de TPS, mientras que en la fase rica de PCL induce su descarboxilación. Este análisis es consistente con el análisis realizado a partir de los espectros de ATR/FTIR.

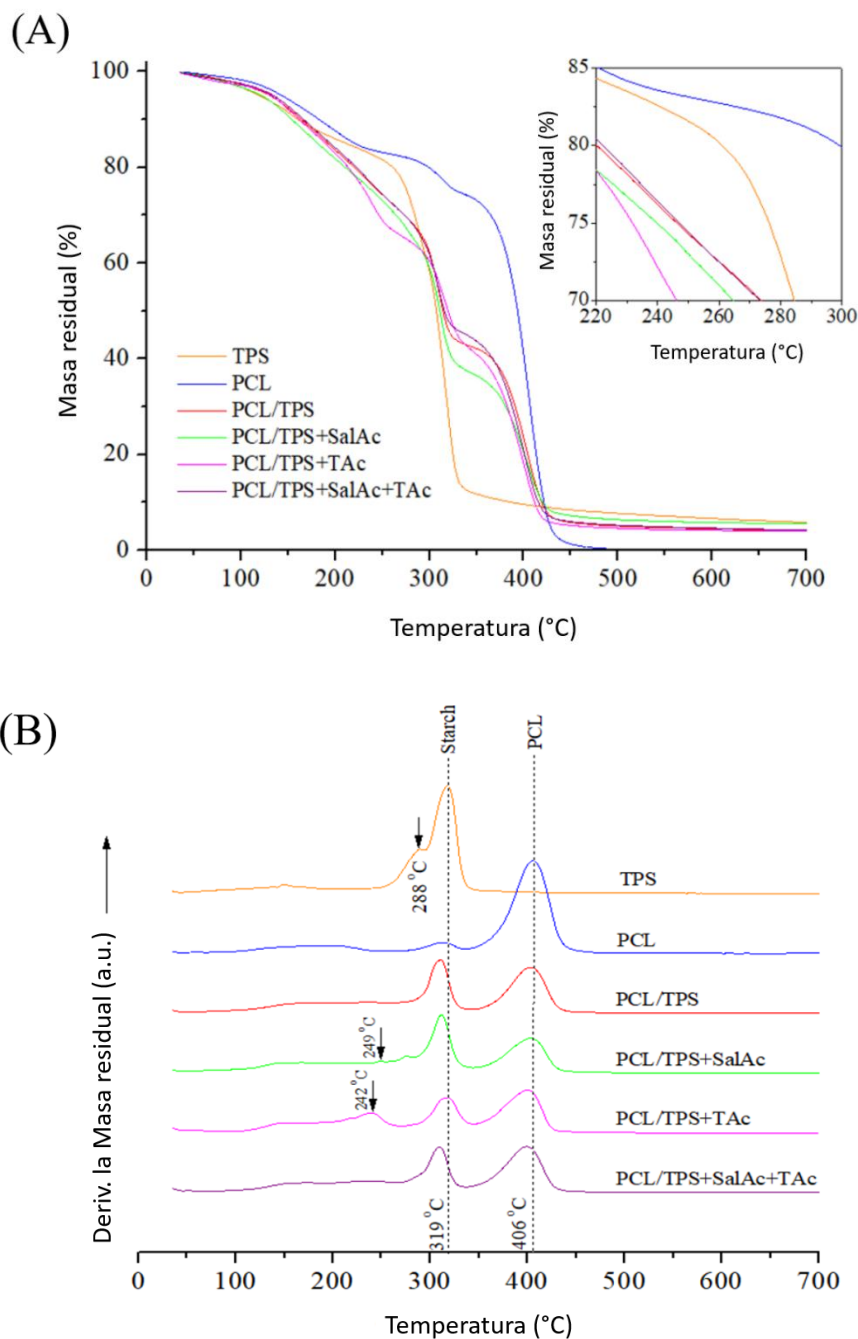


Figura 4. (A) Curvas de TGA. (B) Curvas de DTGA entre 30 y 700°C de los distintos tipos de sistemas testeados. Sistemas de película analizados: almidón termoplástico (TPS), poli(ϵ -caprolactona) (PCL), PCL/TPS, PCL/TPS + ácido salicílico (PCL/TPS+SalAc), PCL/TPS + ácido tartárico (PCL/TPS+TAc) y PCL/TPS+SalAc+TAc.

Los termogramas de DSC revelaron una T_g a 55.73 °C para la película de TPS, sin evidencia de picos de fusión relacionados a una fase cristalina (**Figura 5**). Esto último confirma que la película de TPS es fundamentalmente amorfa. Un valor de T_g contrastable fue también informado por Ninago et al. (64) para películas a base de almidón de maíz termoplástico/PCL plastificadas con glicerol y procesadas por inyección. En cambio, todos los sistemas de película a base de TPS/PCL mostraron un pico de fusión entre 52 y 57 °C. Otros autores informaron valores de T_m comparables en la literatura (65). Como era de esperar, tales sistemas de película no exhibieron el fenómeno de T_g por DSC, ya que el evento térmico de fusión de la sección cristalina de la PCL es superpuesto por la transición vítrea de la sección amorfa del TPS, así como también el valor de ΔC_p (W/g) en la película de TPS es mucho más bajo que los valores de ΔH_m (J/g), lo cual solapa la transición vítrea de la sección amorfa del TPS. Por lo tanto, la transición vítrea de la sección amorfa del TPS para las películas a base de TPS/PCL no pueden ser analizadas por DSC. En particular, el siguiente orden ascendiente de los valores de T_m para las películas fue como sigue: PCL/TPS+TAc \approx PCL/TPS+SalAc+TAc < PCL \approx PCL/TPS < TPS/PCL+TAc. En este marco, la T_g para la película de PCL/TPS no fue alterada con respecto a la película de PCL. Nos obstante, el valor de ΔH_m fue más bajo para la película mezcla (PCL/TPS -16.0 ± 0.9 J/g)) en comparación a la película de PCL puro (PCL -44 ± 2 J/g). Este hecho puede ser obviamente relacionado a la menor proporción de PCL, la cual es el polímero más cristalino. Por otra parte, la película de TPS/PCL+TAc demostró un aumento de la estabilidad térmica de la sección cristalina de la PCL con respecto a la sección cristalina de la película de TPS/PCL. Esto a expensa de obtener el valor nominal más bajo de ΔH_m (15 ± 1 J/g) en comparación a los otros sistemas de película a base de TPS/PCL. Esto podría por lo tanto ser explicado a causa de la reacción de descarboxilación de la PCL en presencia del TAc, principalmente sobre la sección cristalina de la PCL, así disminuyendo los valores de ΔH_m y reteniendo una fracción cristalina de la PCL más resistente a la degradación térmica. Esto estaría en línea con el análisis realizado a partir de los valores de X_c para la película de TPS/PCL+TAc (ver **Sección 4.1**). En contraste, las películas de TPS/PCL+SalAc y TPS/PCL+SalAc+TAc mostraron valores de T_g más bajos que la película de TPS/PCL, lo cual sugiere que la adición de SalAc permite una mayor movilidad de las cadenas cristalinas de la PCL de referidas películas en comparación a la película de TPS/PCL, es decir, la presencia de SalAc provocó un efecto disruptivo de las cadenas cristalinas de la PCL. Cabe notar que interesantemente las películas de TPS/PCL+SalAc y TPS/PCL+SalAc+TAc también vieron incrementados sus valores de ΔH_m en comparación a la película de TPS/PCL. Además, los valores de ΔH_m de tales materiales (TPS/PCL+SalAc y TPS/PCL+SalAc+TAc) fueron incrementados con relación a la película de TPS/PCL. Por tal razón, la presencia de SalAc no solamente creó un

efecto disruptivo de las cadenas cristalinas de la PCL, sino que también una mayor cristalinidad. Por lo tanto, se podría intuir que la presencia de SalAc genera un mayor número de esferulitas pequeñas en dichas películas en comparación a la película de TPS/PCL. No obstante, más evidencias ópticas por microscopía de luz polarizada serían necesarias para confirmar esto. Igualmente, estos resultados también evidencian que el SalAc inhibe parcialmente la reacción de descarboxilación de la PCL en presencia del TAc, especialmente sobre la sección cristalina de la PCL, ya que a pesar de la presencia de TAc en la película de TPS/PCL+SalAc+TAc, los valores de T_g de ΔH_m fueron mantenidos similarmente entre las películas de TPS/PCL+SalAc y TPS/PCL+SalAc+TAc, a diferencia de la película de TPS/PCL+TAc. Este análisis concuerda con el análisis estructural hecho en la Sección 4.1.

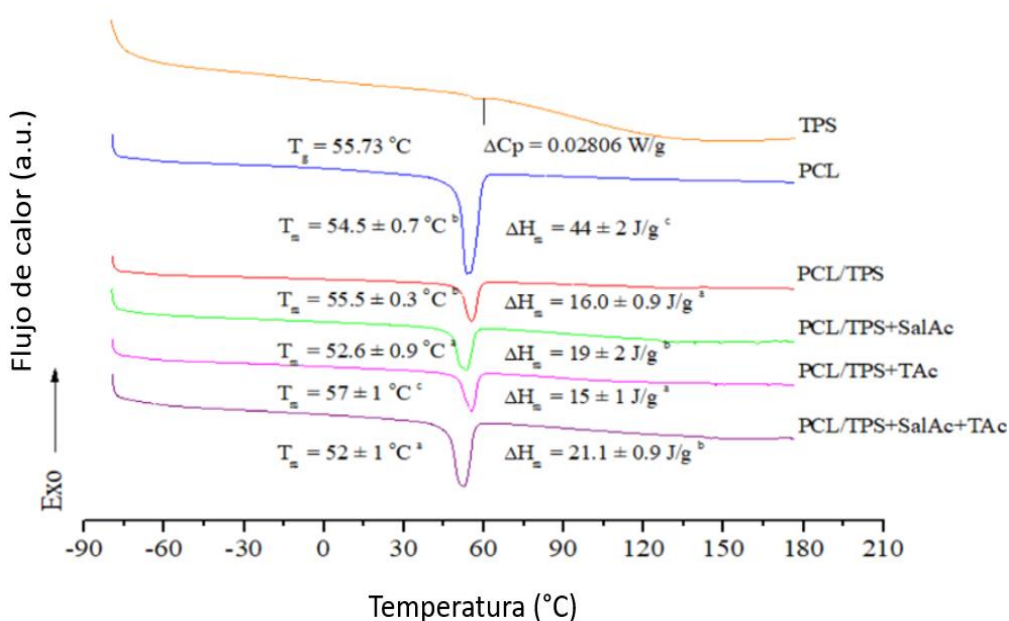


Figura 5. Termogramas de DSC de las diferentes películas medidas a una tasa de calefacción de 10 °C/min registrados desde -80 hasta 180°C.

En cuanto al análisis de la cinética de cristalización, todos los valores de T_c fueron más altos para la película de PCL en comparación a las películas a base de TPS/PCL a las distintas velocidades de enfriamiento ensayadas: 5, 10, 15, 20 y 30 °C/min (**Figura 6A**). Este hallazgo fue esperado, ya que la película de PCL es el sistema a base de PCL netamente. Manteniendo esta idea en mente, el proceso de nucleación y crecimiento cristalino de la PCL fue por lo tanto interferido por la fase rica en TPS. Esto fue claramente exhibido porque la película de TPS/PCL mostró los valores más bajos de T_c a todas velocidades de enfriamiento ensayadas en comparación a la película de TPS/PCL. Sin embargo, la adición del SalAc y el TAc, separadamente o en conjunto, parece parcialmente mitigar este efecto, debido a que un

incremento en los valores de T_c para las películas de TPS/PCL+SalAc, TPS/PCL+TAc y TPS/PCL+SalAc+TAc respecto a la película de TPS/PCL.

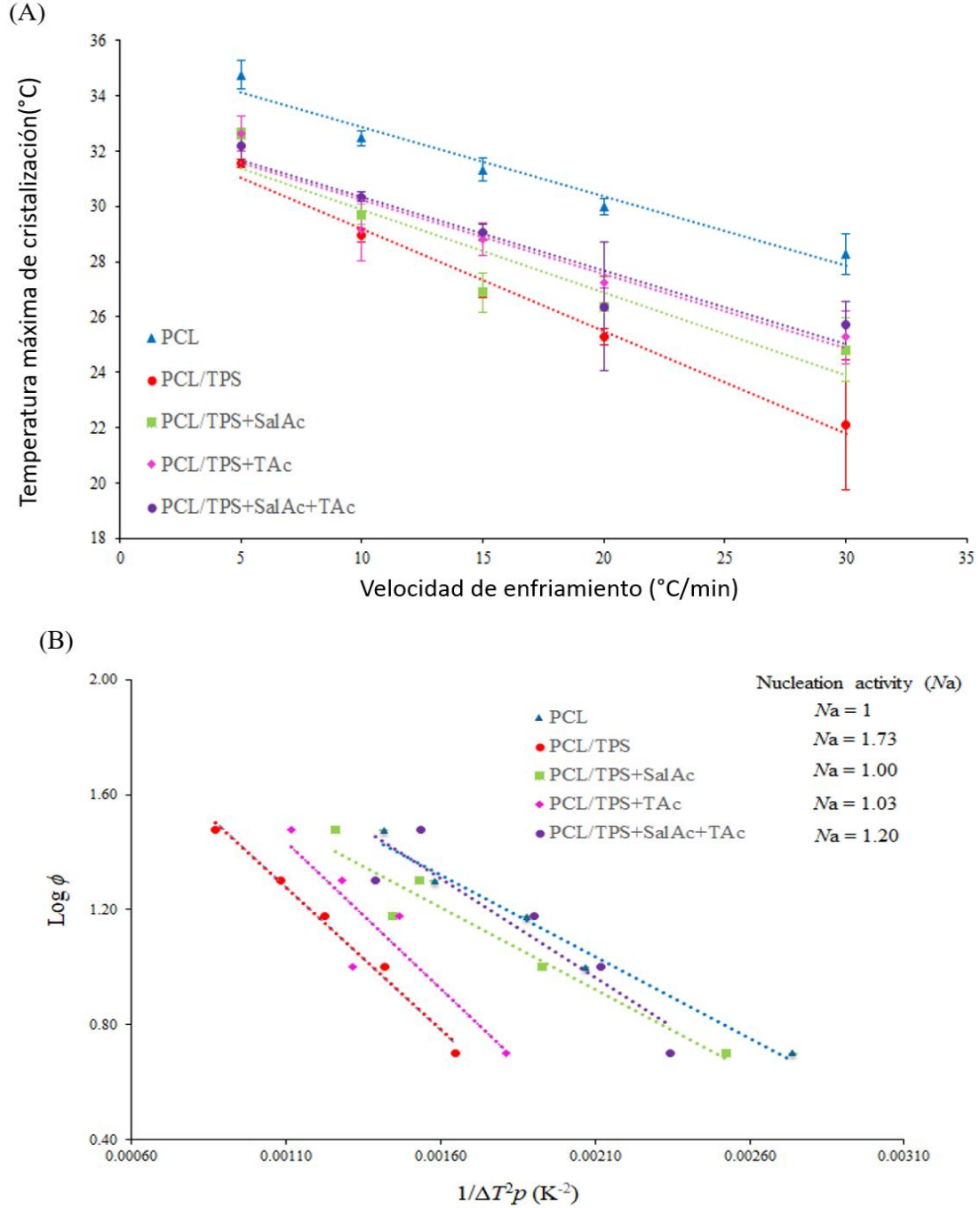


Figura 6. (A) Gráficas lineales de la cinética de cristalización no isotérmica para PCL puro y sus películas compuestas. (B) Gráficas de Dobrevá de $\log \phi$ vs. $1/\Delta T p^2$ para el PCL puro y sus películas compuestas. Letras superíndices iguales en la misma columna indican que no hay diferencias estadísticamente significativas ($n = 3$, $p \leq 0.05$). Sistemas de películas: almidón termoplástico (TPS), poli(ϵ -caprolactona) (PCL), PCL/TPS, PCL/TPS + ácido salicílico (PCL/TPS+SalAc), PCL/TPS + ácido tartárico (PCL/TPS+TAc) y PCL/TPS+SalAc+TAc.

Por otro lado, la película de TPS/PCL registró el valor más alto de N_a (1.73 – **Figura 6B**). Por lo cual, la fase rica en TPS impide/interfiere en la nucleación de las cadenas cristalinas (efecto dispersante) de la PCL en la película de TPS/PCL con respecto a la película de PCL. Esto posiblemente a causa de una mayor resistencia a la reorganización molecular (45,46). Y Los valores de N_a para las películas de TPS/PCL+SalAc y TPS/PCL+TAc son cercanos a 1. Esto sugiere que el SalAc y el TAc, cuando son agregados por separado, actúan casi inertemente sobre el mecanismo de cristalización de la PCL en las películas a base de TPS/PCL en comparación a la PCL pura. No obstante, el SalAc y el TAc cuando son agregados individualmente, interfieren en el efecto dispersante de la fase rica en TPS sobre la fase rica en PCL (principalmente la sección cristalina) de las películas a base de TPS/PCL. Aunque, la combinación del SalAc y el TAc no interfiere tanto como el agregado individual de ellos sobre el efecto dispersante de la fase rica en TPS sobre la fase rica en PCL (principalmente la sección cristalina) de las películas a base de TPS/PCL. En términos prácticos, estos resultados señalan que la combinación del SalAc y el TAc genera una mayor separación de las fases entre la PCL y el TPS en las películas a base de TPS/PCL, a diferencia de cuando ellos son agregados individualmente.

4.3. Análisis fisicoquímico: MC, WCA, ϵ y opacidad

Los valores de MC obtenidos para las películas ensayadas tuvieron la siguiente tendencia creciente (ver **Tabla 1**): TPS ($16.4 \pm 0.1\%$) \leq PCL ($16 \pm 6\%$) \leq PCL/TPS ($20 \pm 2\%$) \leq PCL/TPS+SalAc+TAc ($21.5 \pm 0.8\%$) $<$ PCL/TPS+TAc ($24 \pm 1\%$) \leq PCL/TPS+SalAc ($27 \pm 2\%$). La película de TPS fue el material más hidrofóbico de los materiales testeados, es decir, la reducción esperada por los tratamientos hechos no fue alcanzada. A pesar de esto, interacciones de enlace de hidrógeno (H) entre el almidón y el glicerol pueden ser consideradas como aceptables, ya que valores de MC comparables fueron obtenidos por Mali et al. (66) para películas a base de almidón de yuca plastificado con glicerol y procesadas por casting. Los valores de MC fueron similares para las películas de TPS y PCL. Se podría inicialmente pensar que la película de PCL debería ser un material más hidrófobo que la película de TPS, debido a su naturaleza hidrofóbica en comparación al almidón, el cual posee un carácter hidrofílico (67). Sin embargo, la película de PCL contenía glicerol como plastificante, el cual puede absorber agua de la atmósfera. Como era de esperar, la película de PCL/TPS denoto un incremento en los valores de MC en comparación a las películas controles (PCL y TPS), debido a la separación entre la fase rica en TPS y la fase rica en PCL, así dando lugar a la exposición de un mayor número de moléculas de almidón y glicerol capaces de absorber agua a partir del ambiente. Las películas a base de PCL/TPS

conteniendo TAc (PCL/TPS+TAc y PCL/TPS+SalAc+TAc) mostraron valores de MC superiores a la película de PCL/TPS. Esto probablemente como un resultado de las reacciones de hidrólisis sobre el almidón (el almidón hidrolizado es más hidrofílico que el almidón nativo) y la descarboxilación/despolimerización de la PCL (cadenas de la PCL fragmentada más hidrofílicas que la PCL no fragmentada). La película de PCL/TPS+SalAc+TAc reveló valores de MC más bajos que la película de PCL/TPS+TAc. Esto se podría interpretar como un resultado de la inhibición parcial de la descarboxilación/despolimerización de la PCL, debido a la presencia del SalAc (ver **Sección 4.1 – Análisis a partir de los espectros de ATR/FTIR**). En contraste, la película de PCL/TPS+SalAc mostró el valor más alto de MC. Esto podría ser explicado, ya que la presencia de SalAc no solamente crea un efecto disruptivo de las cadenas cristalinas de la PCL en las películas a base de PCL/TPS, sino que también una mayor cristalinidad (ver **Sección 4.2 – Análisis a partir de los termogramas de DSC**).

En relación a los valores de WCA, estos pueden ser influenciados por distintos factores tales como polaridad superficial, distribución de las fases, rugosidad superficial e interacciones químicas dentro de la estructura del material, incidiendo y gobernando la orientación molecular hacia el exterior (superficie) del material (68). En este contexto, los valores de WCA registraron el siguiente orden decreciente: $TPS > PCL/TPS \geq PCL/TPS+SalAc > PCL/TPS+TAc > PCL > PCL/TPS+SalAc+TAc$ (**Tabla 1 – Figura 6**). El valor de WCA más alto para la película de TPS ($59 \pm 3^\circ$) sugiere que tal material posee la superficie más hidrofóbica con respecto a los otros materiales testeados. Esto estaría en concordancia con los hallazgos revelados a partir de los valores de MC. En cuanto al valor de WCA para la película de PCL, este fue inferior ($32 \pm 3^\circ$) en comparación a la película de TPS. Esto sugiere que la superficie de la película de PCL tiene una superficie más hidrofílica que la película de TPS. Esto podría nuevamente ser explicado por la separación de fases entre la PCL y el glicerol (plastificante), donde el glicerol (compuesto polar) podría migrar hacia la superficie del material, así creando sitios Lewis (polares) sobre la superficie, los cuales serían capaces de lograr el colapso de la gota de agua. En cambio, la película de PCL/TPS exhibió un valor de WCA más alto ($42 \pm 2^\circ$) que la película de PCL ($32 \pm 3^\circ$). Esto podría ser atribuible a que el plastificante (glicerol) deja de estar disponible/accesible para lograr el colapso de la gota de agua, ya que este estaría interaccionando *vía* enlaces de H con la fase rica en TPS (reducción de los grados de libertad), así reduciendo los sitios polares sobre la superficie del material, y como un resultado, el valor de WCA se incrementó para la película de PCL/TPS con respecto a la película de TPS. La película de PCL/TPS y PCL/TPS+SalAc no registraron diferencias estadísticamente significativas ($p \geq 0.05$) en los valores de WCA. No obstante, las películas a base de PCL/TPS conteniendo TAc (PCL/TPS+TAc y

PCL/TPS+SalAc+TAc) denotaron valores de MC más bajos que la película de PCL/TPS, es decir, la presencia de TAc en las películas a base de PCL/TPS incrementaron el carácter hidrofílico de la superficie. Estos resultados concuerdan con el análisis llevado a cabo a partir de los valores de MC de referidos materiales, donde el almidón hidrolizado y las cadenas de la PCL fragmentada aumentan la naturaleza hidrofílica de la superficie de los materiales. Cabe notar, sin embargo, que la película de PCL/TPS+SalAc+TAc fue el material con la superficie más hidrofílica (valor más bajo de WCA). Esto podría ser explicado debido a la mayor separación de las fases registrada entre la PCL y TPS a causa de la combinación del SalAc y el TAc, la cual dejaría al glicerol disponible para impulsar el colapso de la gota de agua. Esto sería consistente con el análisis de la cinética de cristalización (ver **Sección 4.2**).

Los valores de e oscilaron entre 0.82 y 1.56 mm (**Tabla 1**). Estos valores fueron concordantes con estudios previos hechos por Gutiérrez (35) para materiales similares: 1.15 y 1.36 mm.

En cuanto a los valores de O_p y apariencia de las películas (**Tabla 1 – Figura 7**), estos mostraron la siguiente tendencia creciente: $TPS < PCL/TPS < PCL < PCL/TPS+TAc < PCL/TPS+SalAc+TAc < PCL/TPS +SalAc$. Típicamente, los valores de O_p son relacionados con los valores de X_c . Esta relación, no obstante, no fue observada en este estudio.

Tabla 1. Porcentaje de cristalinidad (X_c) por DSC, contenido de humedad (MC), ángulo de contacto con el agua (WCA), espesor (e), opacidad (Op), parámetros de los ensayos de tracción uniaxial: Módulo de Young (E), esfuerzo máximo (σ_m), deformación a la ruptura (ε_b) y tenacidad (T), y actividad de barrido del radical DPPH• de las diferentes películas.

Parámetros	TPS	PCL	PCL/TPS	PCL/TPS +SalAc	PCL/TPS +TAc	PCL/TPS +SalAc+TAc
Porcentaje de cristalinidad (X_c) por DSC	N.d./N.c.	$31 \pm 1^{b,c}$	23 ± 1^a	$26 \pm 3^{a,b}$	21 ± 1^a	30 ± 1^b
MC (%)	16.4 ± 0.1^a	16 ± 6^a	$20 \pm 2^{a,b}$	27 ± 2^c	24 ± 1^c	21.5 ± 0.8^b
WCA ($^\circ$)	59 ± 3^e	32 ± 3^b	42 ± 2^d	41 ± 1^d	38 ± 1^c	19 ± 1^a
e (mm)	1.53 ± 0.03^c	0.92 ± 0.05^a	1.05 ± 0.05^b	0.86 ± 0.04^a	0.86 ± 0.03^a	0.90 ± 0.04^a
Op	0.55 ± 0.05^a	2.600 ± 0.002^c	2.13 ± 0.09^b	2.77 ± 0.09^d	2.61 ± 0.02^c	2.67 ± 0.01^d
E (MPa)	0.28 ± 0.02^a	1.4 ± 0.2^c	0.42 ± 0.02^b	0.31 ± 0.02^a	0.42 ± 0.03^b	0.28 ± 0.01^a
σ_m (MPa)	2.3 ± 0.2^d	$1.0 \pm 0.8^{a,b,c,d}$	1.9 ± 0.3^d	0.31 ± 0.02^b	1.1 ± 0.2^c	0.14 ± 0.06^a
ε_b (%)	23 ± 1^e	1.1 ± 0.6^a	9 ± 1^d	$1.5 \pm 0.1^{a,b}$	5 ± 1^c	0.8 ± 0.4^a
T ($\times 10^3$) (J/m ³)	36 ± 5^d	1 ± 1^a	11 ± 4^c	0.3 ± 0.1^a	$3 \pm 2^{a,b}$	0.3 ± 0.3^a
Actividad de barrido del radicales DPPH• (%)	0	6 ± 1^b	1 ± 1^a	2 ± 1^a	2 ± 2^a	3 ± 1^a

Las diferentes letras en la misma fila indican diferencias estadísticamente significativas ($p \leq 0.05$). Los sistemas de películas a base de: almidón termoplástico (TPS), poli(ε -caprolactona) (PCL), PCL/TPS, PCL/TPS + ácido salicílico (PCL/TPS+SalAc), PCL/TPS + ácido tartárico (PCL/TPS+TAc) y PCL/TPS+SalAc+TAc.

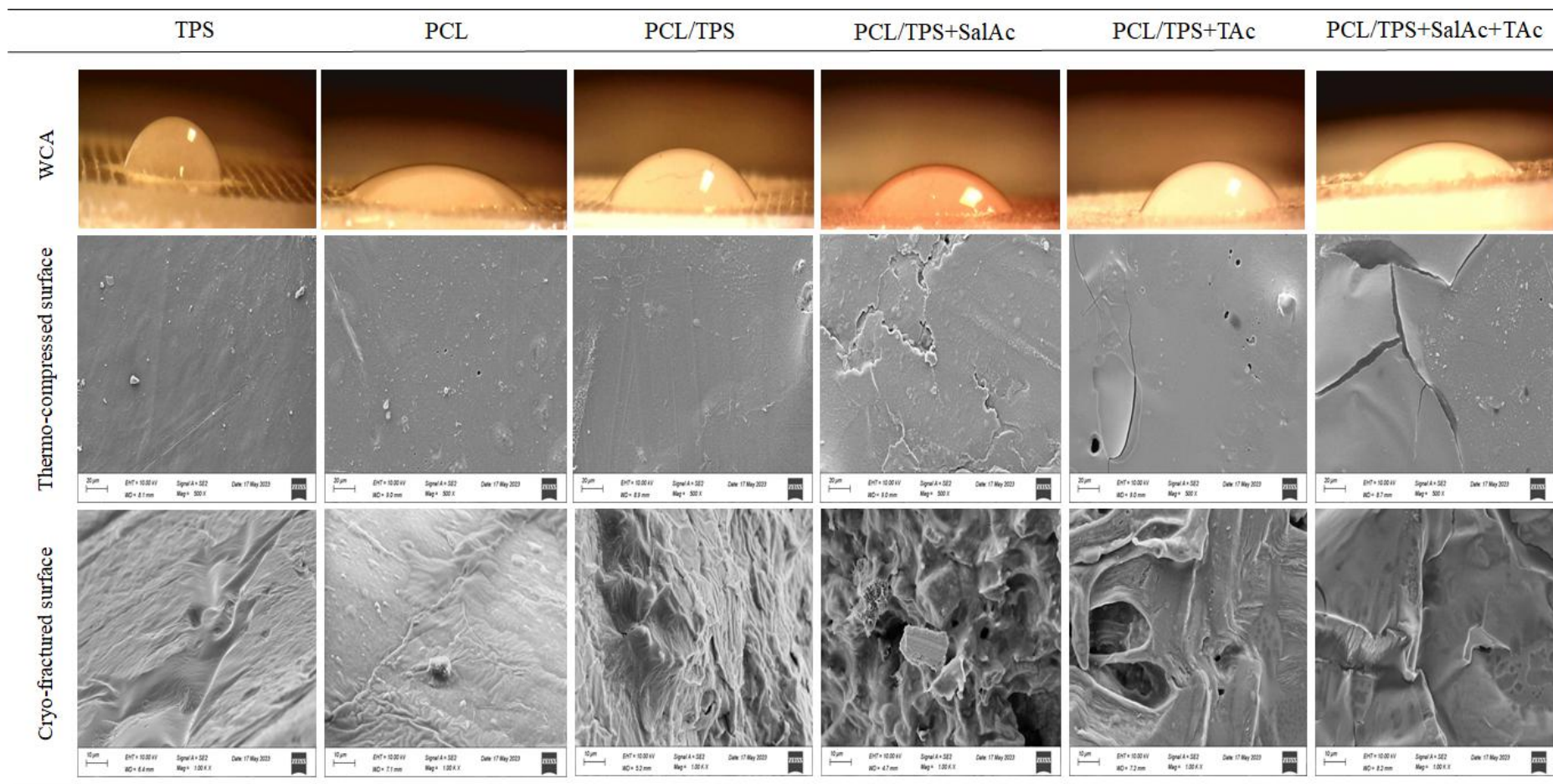


Figura 7. Imágenes de WCA y micrograffas FESEM de las superficies termo-prensada (500 × de aumento) y crio-fracturadas (1,0 k× de aumento) de las películas a base de: almidón termoplástico (TPS), poli(ϵ -caprolactona) (PCL), PCL/TPS, PCL/TPS + ácido salicílico (PCL/TPS+SalAc), PCL/TPS + ácido tartárico (PCL/TPS+TAc) y PCL/TPS+SalAc+TAc.



Figura 8. Apariencia de las películas a base de: almidón termoplástico (TPS), poli(ϵ -caprolactona) (PCL), PCL/TPS, PCL/TPS + ácido salicílico (PCL/TPS+SalAc), PCL/TPS + ácido tartárico (PCL/TPS+TAc) y PCL/TPS+SalAc+TAc.

4.4. Análisis morfológico: FESEM de la superficie termoprensada y crio-fracturada

Las imágenes de FESEM obtenidas sobre la superficie termoprensada permitieron evidenciar que todas las películas tuvieron mayoritariamente una superficie lisa (**Figura 7**). Particularmente, la película de PCL/TPS+SalAc exhibió diversas microfisuras, las cuales pueden ser relacionadas al efecto disruptivo de las cadenas cristalinas de la PCL en la presencia del SalAc (ver **Sección 4.2** – Análisis a partir de los termogramas de DSC). La película de PCL/TPS+TAc reveló agujeros sobre la superficie del material, las cuales podrían ser atribuidas a la reacción de descarboxilación de la PCL a causa de la presencia del TAc, es decir, la liberación del CO desde el seno del material provocó tales agujeros (ver **Sección 4.1**). Con respecto a la película de PCL/TPS+SalAc+TAc, dicho material denotó una superficie con fracturas evidentes, las cuales indican una baja integridad estructural del material. Por otro lado, las imágenes de FESEM de la superficie crio fractura de la película de TPS mostraron marcas similares a huellas de arena y una microestructura con cierto corrimiento, lo que indica una deformación plástica considerable y es característico de materiales altamente plastificados con cierta fluidez interna. En contraste, las películas a base de PCL exhibieron una morfología homogénea y compacta, excluyendo la película PCL/TPS+TAc, la cual mostro agujeros internos. Esto puede nuevamente ser atribuido a las cavidades generadas por el CO producido durante la descarboxilación de la de la PCL en presencia del TAc. Por último, gránulos de almidón sin gelatinizar no fueron observados, así confirmando la completa gelatinización del almidón, y un procesamiento adecuado para la manufactura de materiales a base de TPS.

4.5. Análisis mecánico: Pruebas de tracción uniaxial

Los resultados de tracción uniaxial mostraron comportamientos mecánicos diferenciados según su composición (**Tabla 1** – **Figura 9**). En particular, la película de TPS exhibió una respuesta mecánica típica de polímeros altamente plastificados, con una deformación

significativa antes de la rotura, lo que indica una naturaleza dúctil, pero con baja resistencia mecánica en comparación a otros polímeros típicamente usados para la manufactura de envases alimentarios (69). Esto último sería consistente con la morfología interna de tal material (ver **Sección 4.4**). Por otro lado, la película de PCL reveló un comportamiento mecánico frágil en comparación a la película de TPS, lo cual podría ser asociado a la naturaleza semicristalina de la PCL, mientras que la película de PCL/TPS denotó un comportamiento mecánico intermedio con respecto a las películas de PCL y TPS, es decir, la mezcla PCL/TPS logro combinar las propiedades de ambos componentes, de este modo alcanzando una mejora en las propiedades mecánicas de la PCL al incrementar su ductilidad sin comprometer excesivamente su resistencia. No obstante, la incorporación del SalAc y el TAc, individualmente y en conjunto, en las películas a base de PCL/TPS, condujeron a un notable deterioro en sus propiedades mecánicas en comparación a la película de PCL/TPS, lo que sugiere que la cohesión estructural de la matriz polimérica no fue favorecida. Especialmente, la película de PCL/TPS+SalAc+TAc mostró el desempeño mecánico más bajo de los materiales ensayados. Esto podría ser explicado a causa de que la combinación del SalAc y el TAc genera una mayor separación de las fases entre la PCL y el TPS en las películas a base de TPS/PCL, a diferencia cuando ellos son agregados individualmente (ver **Sección 4.2** – Análisis a partir de la cinética de cristalización no isotérmica por DSC).

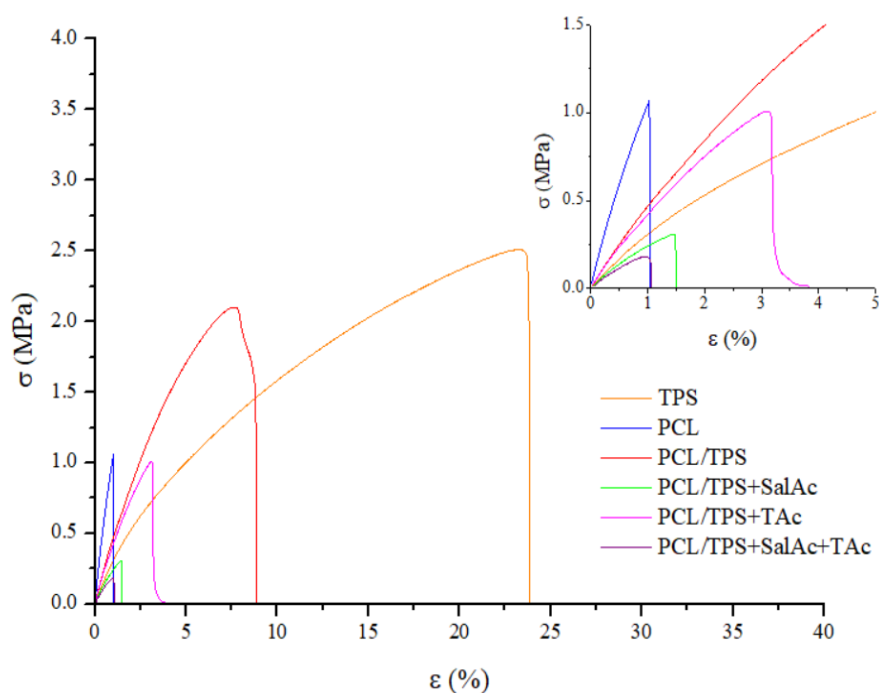
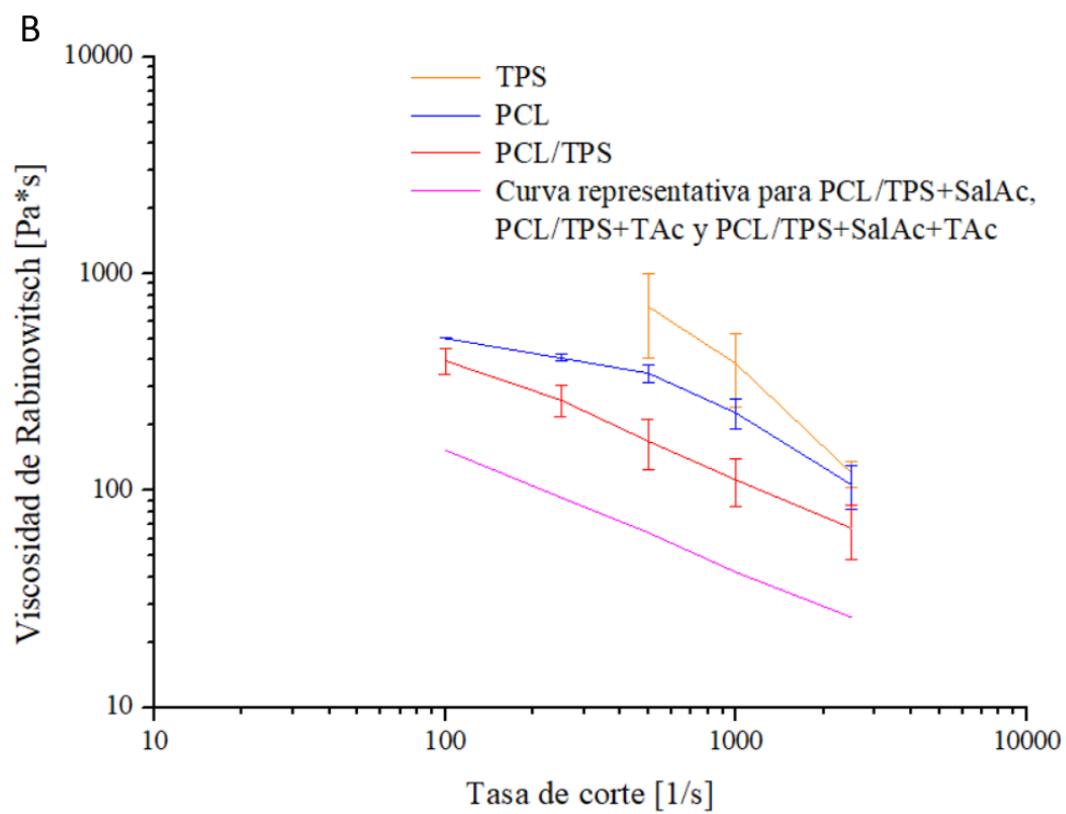
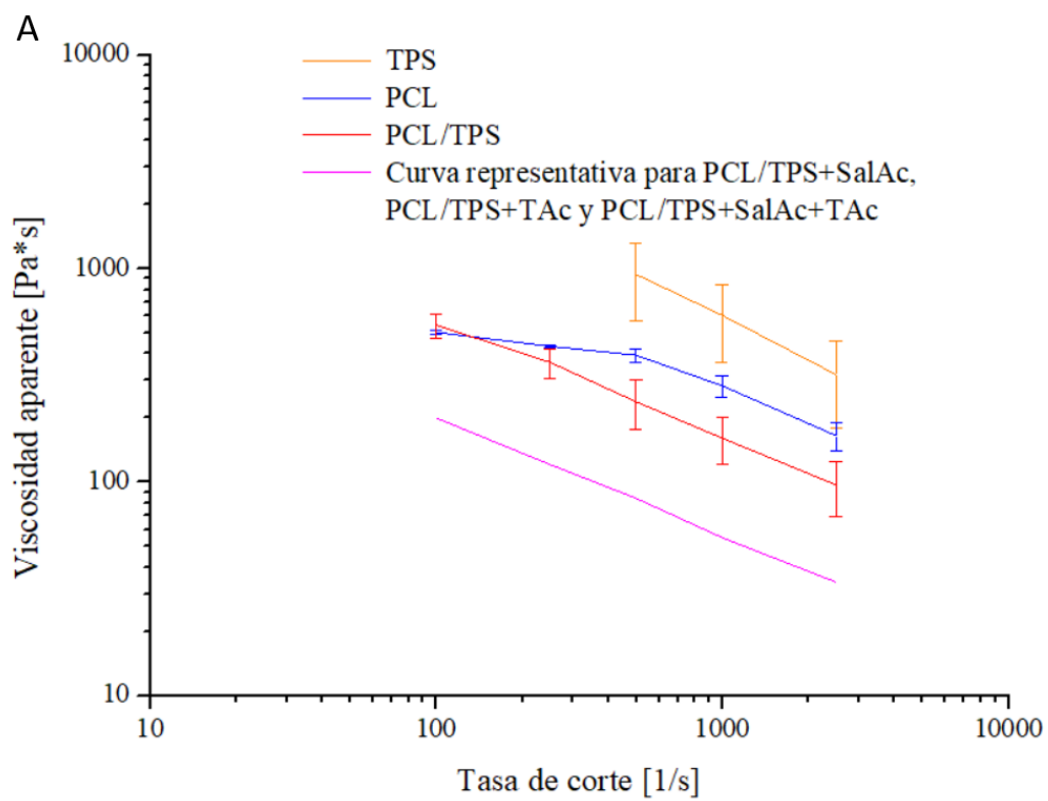


Figura 9. Curvas tensión (σ)-deformación (ϵ) de los diversos sistemas de películas analizados: almidón termoplástico (TPS), poli(ϵ -caprolactona) (PCL), PCL/TPS, PCL/TPS + ácido salicílico (PCL/TPS+SalAc), PCL/TPS + ácido tartárico (PCL/TPS+TAc) y PCL/TPS+SalAc+TAc.

4.6. Análisis reológico

Un comportamiento reológico típico de materiales pseudoplásticos fue observado a partir de los resultados reológicos (**Figura 10**), donde las curvas de viscosidad aparente (**Figura 10A**) y viscosidad corregida mediante la ecuación de Rabinowitsch (**Figura 10B**) disminuyeron a medida que las tasas de corte aumentaron. Este fenómeno es característico de los polímeros fundidos y sus mezclas, ya que a medida que la deformación aumenta, las cadenas poliméricas tienden a alinearse en la dirección del flujo, así reduciendo la resistencia interna al movimiento (70). Particularmente, el TPS demostró los valores más altos de viscosidad en todo el rango de tasas de corte testeados, lo cual indica una alta cohesión estructural *vía* interacciones de enlace de H entre las cadenas de almidón, así provocando una estructura densa y resistente al flujo. Por el contrario, la PCL denotó una menor cohesión estructural en comparación a la película de TPS, resultando en una disminución en la resistencia al flujo. Mientras tanto, la mezcla PCL/TPS produjo una disminución significativa ($p \leq 0.05$) de la viscosidad en todo el rango de tasas de corte en comparación a la PCL o el TPS. Esto podría ser explicado debido al efecto dispersante de la fase rica en TPS sobre la nucleación de las cadenas cristalinas de la PCL, lo cual impide/interfiere la reorganización molecular de la PCL, de este modo facilitando el movimiento de las cadenas de la PCL y reduciendo la viscosidad global del sistema. Estos resultados encajan bien con el análisis de la cinética de cristalización (ver **Sección 4.2**). Por otro lado, la introducción del SalAc y el TAc, individualmente y en conjunto, en las mezclas a base de PCL/TPS disminuyó los valores de viscosidad (materiales más fluidos) en comparación a la mezcla PCL/TPS. Esto posiblemente causado por una mayor separación de las fases entre la PCL y el TPS. Esto sería, una vez más, consistente con el análisis realizado a partir de la cinética de cristalización (ver **Sección 4.2**). Desde el punto de vista de la procesabilidad de los polímeros, todos los materiales analizados pueden ser transformados mediante extrusión (**Figura 10C**), lo que los hace viables para la fabricación de películas. Sin embargo, las diferencias en la viscosidad pueden determinar los procesos de transformación más adecuados para cada formulación. En base a la clasificación de Echeverría (71), TPS, PCL y PCL/TPS son materiales más adecuados para procesos de extrusión y moldeo por soplado hasta 1000 s^{-1} , mientras que los materiales conteniendo el SalAc y el TAc, individualmente o mezclados, serían más aptos para ser procesados por moldeo por inyección y/o moldeo por soplado a causa de una mayor fluidez (menor viscosidad). Sin embargo, materiales más fluidos pueden comprometer la resistencia mecánica del producto final, tal como fue previamente evidenciado a partir de las propiedades mecánicas de referidos materiales (ver **Sección 4.5**).



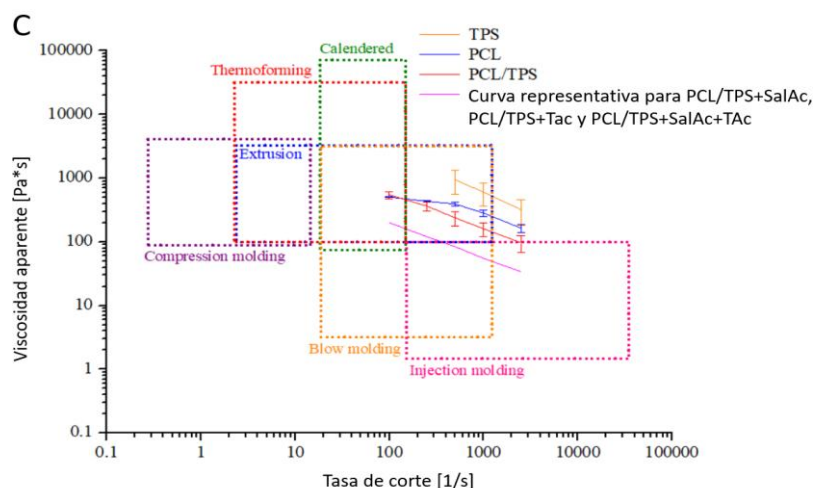


Figura 10. (A) Viscosidad aparente vs tasa de corte. (B) Viscosidad de Rabinowitsch vs tasa de corte. (C) Ventanas de procesamiento em función de la viscosidad aparente vs tasa de corte. Sistemas analizados: almidón termoplástico (TPS), poli(ϵ -caprolactona) (PCL), PCL/TPS, PCL/TPS + ácido salicílico (PCL/TPS+SalAc), PCL/TPS + ácido tartárico (PCL/TPS+TAc) y PCL/TPS+SalAc+TAc.

4.7. Análisis funcional: Propiedades antioxidantes, antimicrobianas y ecotoxicidad

Las propiedades antioxidantes de las películas fueron evaluadas con el objetivo de determinar su capacidad de inhibir los procesos oxidativos (**Tabla 1**). La película de TPS no mostró actividad antioxidante, lo cual es coherente con su estructura química, ya que el almidón es un polisacárido hidrofílico sin grupos funcionales específicos capaces de neutralizar radicales libres o donar electrones de manera eficiente. En contraste, una ligera actividad antioxidante fue observada para la película de PCL. Los resultados encontrados aquí para la película de PCL son consistentes con aquellos hallazgos informados por Kai et al. (72) para nanofibras de PCL. La película de PCL/TPS dio como resultado una actividad antioxidante intermedia en comparación a las películas de PCL y TPS por separado. Esto podría estar relacionado con un efecto de disolución entre ambos constituyentes, en el cual la escasa actividad antioxidante del PCL fue parcialmente diluido por la ausencia de funcionalidad antioxidante del TPS. Por último, las películas a base de PCL/TPS conteniendo el SalAc y el TAc, separadamente o mezclados (PCL/TPS+SalAc, PCL/TPS+TAc y PCL/TPS+SalAc+TAc), no registraron un efecto antioxidante importante. Esto a pesar de que ambos componentes (SalAc y TAc) puros poseen actividad antioxidante (73,74). Esto podría particularmente ser atribuido a que el SalAc puede quedar comprometido/ligado/atrapado entre las interacciones entre la PCL y el PCL en la película de PCL/TPS+SalAc, mientras el SalAc en la película de PCL/TPS+SalAc+TAc actuarían en la

inhibición de los radicales libres para inhibir la reacción de descarboxilación, así como fue explicado en la **Sección 4.1**. En cambio, la actividad antioxidante del TAc contenido en las películas de PCL/TPS+TAc y PCL/TPS+SalAc+TAc podría no ser bajo, ya que el TAc estaría trabajando en la hidrólisis del almidón y la reacción de descarboxilación de la PCL, así anulando su potencial actividad antioxidante frente a especies oxidantes externas.

Los ensayos de actividad antimicrobiana de los distintos tipos de película fueron realizados contra bacterias Gram positivas (*L. innocua* y *S. aureus*) y negativas (*E. coli* y *P. aeruginosa*) (**Tabla 2**). La película de TPS no presentó actividad antimicrobiana contra ninguna de las cepas, lo cual era esperable, ya que el almidón no posee actividad antimicrobiana intrínseca. Por su parte, la película PCL mostró actividad antimicrobiana contra *S. aureus*, *E. coli* y *P. aeruginosa*, sin diferencias estadísticamente significativas ($p \geq 0.05$) entre ellas. Sin embargo, la película PCL denotó actividad antimicrobiana contra *S. aureus*, pero no contra *L. innocua*, lo cual indica que el mecanismo de inhibición de la PCL sobre los microorganismos Gram positivos ensayados va más allá de las características estructurales del microorganismo (57). En cuanto a los resultados microbiológicos de la película de PCL/TPS, esta película no exhibió actividad antimicrobiana contra ninguno de los microorganismos ensayados. Esto confirmaría que las propiedades antimicrobiana y antioxidante de la PCL fueron diluidas una vez mezclada con el TPS. Con respecto a los sistemas de películas a base de PCL/TPS conteniendo el SalAc y el TAc, separadamente o mezclados (PCL/TPS+SalAc, PCL/TPS+TAc y PCL/TPS+SalAc+TAc), todos presentaron actividad antimicrobiana contra todas las cepas ensayadas, así evidenciando que la incorporación de estos compuestos otorga la capacidad antimicrobiana esperada (75,76). No obstante, diferencias estadísticamente significativas ($p \geq 0.05$) para cada sistema de película a base de PCL/TPS conteniendo el SalAc y el TAc, separadamente o mezclados (PCL/TPS+SalAc, PCL/TPS+TAc y PCL/TPS+SalAc+TAc), no fueron distinguidas contra los distintos microorganismos ensayados. Sin embargo, es importante destacar que la película PCL/TPS+SalAc+TAc fue el material con la mayor actividad antimicrobiana ($p \leq 0.05$) contra todas las cepas evaluadas en comparación a las películas de PCL/TPS+SalAc y PCL/TPS+TAc. Este hallazgo revela que el SalAc y el TAc tuvieron un efecto sinérgico o aditivo para la obtención de una mayor actividad antimicrobiana para la película a base de PCL/TPS conteniendo el SalAc y el TAc mezclados (PCL/TPS+SalAc+TAc), a diferencia de las películas a base de PCL/TPS conteniendo el SalAc y el TAc, separadamente (PCL/TPS+SalAc y PCL/TPS+TAc). Más allá de todo lo anterior, la película de PCL/TPS+SalAc+TAc exhibió la mayor actividad antimicrobiana contra *P. aeruginosa*. Una tendencia similar fue consistente con otros trabajos previos (57), donde un efecto sinérgico entre el SalAc y el TAc incrementó la actividad antimicrobiana contra *P. aeruginosa*. Mansilla et al. (15) reportaron también una

alta actividad antimicrobiana contra *P. aeruginosa* para nanoarcillas cargadas de SalAc. Además de esto, la película PCL/TPS+SalAc+TAc mostró diferencias notables ($p \leq 0.05$) en la actividad antimicrobiana contra las bacterias Gram negativas (*E. coli* y *P. aeruginosa*), es decir, el mecanismo de actividad antimicrobiana contra dichas bacterias está relacionado a otros efectos extrínsecos diferentes de las características estructurales del microorganismo tales como potenciales químicos de las sustancias agregadas entre otros. Se puede concluir que los resultados antimicrobianos obtenidos aquí demostraron que la incorporación del SalAc y el TAc, individualmente o en conjunto, incrementaron la actividad antimicrobiana de las películas a base de PCL/TPS, y que su actividad no depende únicamente de las características estructurales del microorganismo, sino también de la naturaleza química y las interacciones específicas bacteria-sustancia activa.

Tabla 2. Actividad antimicrobiana de las películas desarrolladas contra bacterias Gram positivas y Gram negativas.

Sistema de películas	Halos de inhibición (mm)			
	Bacterias Gram positivas		Bacterias Gram negativas	
	<i>L. innocua</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>
TPS	0	0	0	0
PCL	0	20 ± 1 ^{a,A}	21.0 ± 0.5 ^{a,A,B}	19 ± 1 ^{a,A}
PCL/TPS	0	0	0	0
PCL/TPS+SalAc	20 ± 2 ^{a,A}	22 ± 2 ^{a,A}	20.5 ± 0.5 ^{a,A}	24.5 ± 0.5 ^{b,A,B}
PCL/TPS+TAc	19 ± 2 ^{a,A}	18 ± 2 ^{a,A}	22 ± 2 ^{a,A}	24.0 ± 0.5 ^{b,A,B}
PCL/TPS+SalAc+TAc	25.5 ± 0.5 ^{b,A}	25.0 ± 0.5 ^{b,A}	24 ± 1 ^{a,b,A}	27 ± 1 ^{c,A,B}

Las diferentes letras minúsculas en superíndice en la misma columna indican diferencias estadísticamente significativas ($p \leq 0,05$, $n = 3$) para los diversos materiales analizados respecto al mismo microorganismo. Diferentes letras mayúsculas en superíndice en la misma fila denotan diferencias estadísticamente significativas ($p \leq 0,05$, $n = 3$) para el mismo material variando el microorganismo.

El análisis ecotoxicológico de las películas ensayadas reveló que los sistemas de película TPS, PCL, PCL/TPS+SalAc y PCL/TPS+SalAc+TAc tuvieron una reducción significativa ($p \leq 0.05$) sobre en el crecimiento de la raíz primaria de las plántulas de lechuga (*Lactuca sativa*)

con respecto al control, lo cual indica una ecotoxicidad hacia el desarrollo vegetal. El efecto ecotóxico de la película de TPS podría ser referido a la formación de un gel de almidón sobre la raíz de las plántulas durante su hinchamiento, así generando un impedimento estérico para la adecuada absorción de los nutrientes necesarios para el desarrollo de la planta. Similarmente, la película de PCL tuvo un efecto ecotóxico, el cual puede ser atribuido a la naturaleza hidrofóbica del tal polímero, así restringiendo también el acceso de los nutrientes hidrosolubles a las raíces, resultando en una reducción del crecimiento de la raíz primaria de las plántulas. Sin embargo, la película de PCL/TPS no mostró un efecto ecotóxico en comparación al control. Esto podría ser explicado por la separación de fases (incompatibilidad termodinámica) registrada entre ambos polímeros (**Sección 4.2**), donde la PCL y el TPS generan dominios diferenciados, los cuales permitirían un espaciamiento adecuado para la normal difusión de los nutrientes hacia las raíces de la planta, es decir, la película de PCL/TPS no provocó la barrera continua (impedimento estérico) sobre las raíces de las plántulas, a diferencia de las películas de TPS y PCL. Las películas a base de PCL/TPS conteniendo el SalAc (PCL/TPS+SalAc y PCL/TPS+SalAc+TAc) presentaron un efecto inhibitorio sobre el crecimiento radicular de las plántulas en comparación al control. Otros estudios a partir de la literatura no han reportado efecto ecotóxico para películas a base de almidón de papa cargadas con 2 mM de SalAc (77). Estos resultados inicialmente opuestos podrían ser atribuidos al efecto dosis dependiente del SalAc sobre la regulación del crecimiento de las plántulas (78). Por el contrario, la película PCL/TPS+TAc no afectó el crecimiento de la raíz primaria en las plántulas de lechuga en comparación al control o la película de PCL/TPS. Estos resultados no podrían ser interpretados como que el TAc no posee efecto ecotóxico, ya que el TAc tiene participación en la descarboxilación de la PCL (ver **Sección 4.1**), así reduciendo su concentración dentro del material. Por tal razón, más estudios deberían ser conducidos en este contexto.

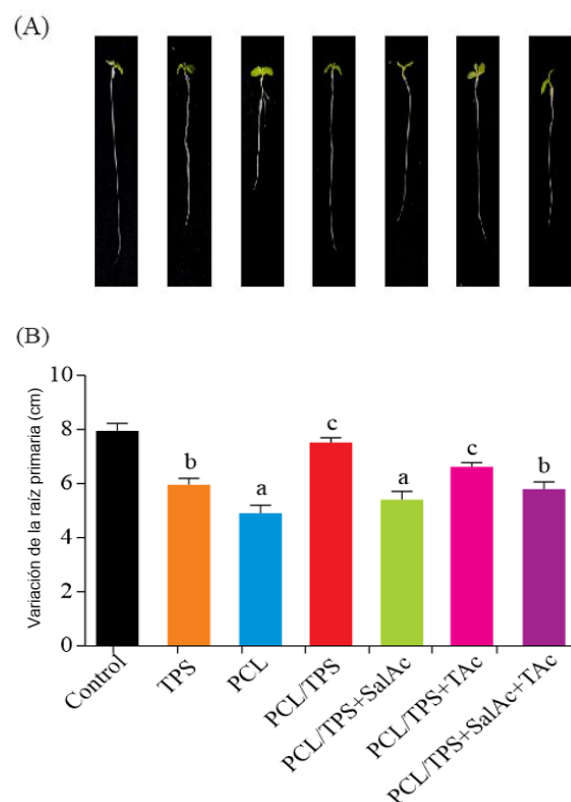


Figura 11. Ecotoxicidad de los sistemas de película ensayados mediante la variación de la raíz primaria (cm) en plántulas de lechuga (*Lactuca sativa*) germinadas sobre placas de Petri con agar (0,8%)-H₂O. Panel A - Imágenes representativas de las plántulas de lechuga expuestas a cada sistema de película polvoreada a una concentración de 1 mg/mL (Barras = 1 cm). Panel B - Medición de la variación de la raíz primaria en plántulas de lechuga a concentraciones de 1 mg/mL. El agua fue utilizada como control positivo. Sistemas de película analizados: almidón termoplástico (TPS), poli(ϵ -caprolactona) (PCL), PCL/TPS, PCL/TPS + ácido salicílico (PCL/TPS+SalAc), PCL/TPS + ácido tartárico (PCL/TPS+TAc) y PCL/TPS+SalAc+TAc.

5. Análisis de factibilidad económica de producción a escala industrial

Otros estudios han demostrado el mercado, la rentabilidad (valor presente – VP y la tasa interna de retorno – TIR) y competitividad de los acolchados agrícolas a base de almidón procesados por extrusión (79). Sin embargo, todos los materiales desarrollados en este trabajo demostraron propiedades pobres e inesperadas, las cuales limitan técnicamente su escalamiento.

6. Conclusiones

El TAc fue inicialmente intencionado para trabajar como organocatalizador verde para la esterificación del organocatalítica del SalAc sobre la estructura del almidón con el propósito de incrementar la adhesión interfacial (mejores interacciones químicas) entre el almidón salicilado organocatalíticamente y la PCL. Sin embargo, el TAc produjo la descarboxilación de la PCL y la hidrólisis del almidón sobre las películas a base de PCL/TPS. Los hallazgos revelados en este estudio indicaron la potencial esterificación del SalAc sobre la estructura del almidón en películas a base de PCL/TPS. No obstante, la confirmación de esto fue limitada a causa de las mismas limitaciones analíticas debido a la similaridad estructural de los enlaces esteres de la PCL y los nuevos enlaces esteres formados del salicilado organocatalíticamente. Por otro lado, el SalAc inhibió la reacción de descarboxilación de la PCL en presencia del TAc, así como generó materiales antimicrobianos fundamentalmente sobre *P. aeruginosa*. No obstante, la concentración ensayada de SalAc afectó negativamente la ecotoxicidad sobre plántulas de lechuga. Aparte de esto, la combinación del SalAc y el TAc creó una mayor separación de las fases entre la PCL y el TPS en las películas a base de TPS/PCL, a diferencia cuando ellos son agregados individualmente. Finalmente, la adición del SalAc y el TAc mezclados en sistemas de película a base de TPS/PCL condujeron a la obtención de materiales más hidrofílicos, fluidos y frágiles que el TPS con propiedades antimicrobianas remarcables contra *P. aeruginosa*. Respecto a la actividad antioxidante, todos los sistemas de película denotaron pobre actividad de barrido del radical DPPH•. Aunque, el material más antioxidante fue la película de PCL.

7. Trabajos futuros

En base a los resultados obtenidos, los siguientes trabajos futuros son propuestos para seguir en línea con esta investigación:

- Evaluar el efecto dosis dependiente del TAc sobre la descarboxilación de la PCL.
- Analizar el potencial uso del TAc dentro de un esquema híbrido para el reciclaje de materiales de envasado alimentario a base de PCL.

8. Presentaciones

Este trabajo final de grado fue presentado durante su realización en:

Julián Mendiolar, Andrés Torres-Nicolini, Julieta R. Mendieta, Tomy J. Gutiérrez. Materiales de envasado alimentario a base de almidón termoplástico/PCL reactivamente extruido *vía* esterificación organocatalítica con ácido salicílico. VX Simposio Argentino de Polímeros (SAP 2023). 5-7 de diciembre, 2023. Mar del Plata, Argentina. Tipo de presentación: póster.

9. Bibliografía

1. Schirmeister CG, Mülhaupt R. Closing the carbon loop in the circular plastics economy. *Macromol Rapid Commun* [Internet]. el 1 de julio de 2022;43(13):2200247. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/marc.202200247>
2. Verbeek CJR, Gavin C. Grafting functional groups onto biodegradable thermoplastic polyesters. En: Gutiérrez TJ, editor. *Reactive and Functional Polymers Volume Two*. 1a ed. Cham: Springer International Publishing; 2020.
3. Gutiérrez TJ. Starch-based food packaging films processed by reactive extrusion/thermo-molding using chromium octanoate-loaded zeolite A as a potential triple-action mesoporous material (reinforcing filler/food-grade antimicrobial organocatalytic nanoreactor). *Food Packag Shelf Life* [Internet]. 2022;34:100974. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214289422001661>
4. Gunawardene OHP, Gunathilake C, Amaraweera SM, Fernando NML, Wanninayaka DB, Manamperi A, et al. Compatibilization of starch/synthetic biodegradable polymer blends for packaging applications: A review. Vol. 5, *Journal of Composites Science*. MDPI; 2021. p. 300.
5. Menossi M, Salcedo F, Rivilli N, Nicolini AT, Alvarez VA, Ludueña LN. Biodegradable mulch films Based on starch/poly(lactic acid)/poly (ϵ -caprolactone) ternary blends. *J Polym Environ* [Internet]. 2023;31(5):2114–37. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s10924-022-02721-w>
6. Gutiérrez TJ, Alvarez VA. Eco-friendly films prepared from plantain flour/PCL blends under reactive extrusion conditions using zirconium octanoate as a catalyst. *Carbohydr Polym*. el 15 de diciembre de 2017;178:260–9.
7. García G, Moreno-Serna V, Saavedra M, Cordoba A, Canales D, Alfaro A, et al. Electrospun scaffolds based on a PCL/starch blend reinforced with CaO nanoparticles for bone tissue engineering. *Int J Biol Macromol* [Internet]. 2024;273(Part 1):132891. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813024036961>
8. Fang Y, Fu J, Tao C, Liu P, Cui B. Mechanical properties and antibacterial activities of novel starch-based composite films incorporated with salicylic acid. *Int J Biol Macromol* [Internet]. 2020;155:1350–8. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813019383552>
9. Poojari J, Sunil D, Kamath PR, Ananda K, Kiran DP. Antioxidant properties and electrochemical behavior of some acetyl salicylic acid derivatives. *J Appl Pharm Sci*. 2016;6(11):165–71.
10. Khashayary S, Aarabi A. Evaluation of physico-mechanical and antifungal properties of gluten-based film incorporated with vanillin, salicylic acid, and

- montmorillonite (Cloisite 15A). Food Bioproc Tech [Internet]. 2021;14(4):665–78. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s11947-021-02598-y>
11. Liu J, Wang T, Hu C, Lei L, Liang Y, Gao Z, et al. Hydrophobic chitosan/salicylic acid blends film with excellent tensile properties for degradable food packaging plastic materials. J Appl Polym Sci [Internet]. el 15 de noviembre de 2022;139(43):e53042. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/app.53042>
 12. Ding J, Hao Y, Liu B, Chen Y, Li L. Development and application of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate)/thermoplastic starch film containing salicylic acid for banana preservation. Foods. el 1 de septiembre de 2023;12(18):3397.
 13. Kaya C, Ugurlar F, Ashraf M, Ahmad P. Salicylic acid interacts with other plant growth regulators and signal molecules in response to stressful environments in plants. Plant Physiology and Biochemistry. el 1 de marzo de 2023;196:431–43.
 14. Koo YM, Heo AY, Choi HW. Salicylic acid as a safe plant protector and growth regulator. Plant Pathol J. el 1 de febrero de 2020;36(1):1–10.
 15. Mansilla AY, Salcedo MF, Colman SL, Chevalier MT, Lanfranconi MR, Alvarez VA, et al. Characterization of functionalized bentonite as nanocarrier of salicylic acid with protective action against *Pseudomonas syringae* in tomato plants. Eur J Plant Pathol. el 1 de septiembre de 2020;158(1):211–22.
 16. Jantwal A, Durgapal S, Upadhyay J, Joshi T, Kumar A. Tartaric acid. En: Antioxidants Effects in Health. Elsevier; 2022. p. 485–92.
 17. Lagunes-Delgado C, Agama-Acevedo E, Bello-Pérez LA, Gutiérrez TJ. Reactively extruded corn starch foams *via* organocatalytic acetylation: Effect of l(+)-tartaric acid as an organocatalyst on the molecular, structural, and digestibility characteristics of starch. Food Hydrocoll [Internet]. 2025;162:111029. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X24013043>
 18. Hernandez-Hernandez O, Julio-Gonzalez LC, Doyagüez EG, Gutiérrez TJ. Potentially health-promoting spaghetti-type pastas based on doubly modified corn starch: Starch oxidation *via* wet chemistry followed by organocatalytic butyrylation using reactive extrusion. Polymers (Basel). el 1 de abril de 2023;15(7).
 19. Hernandez-Hernandez O, Julio-Gonzalez LC, Doyagüez EG, Gutiérrez TJ. Structure-digestibility relationship from noodles based on organocatalytically esterified regular and waxy corn starch obtained by reactive extrusion using sodium propionate. Food Hydrocoll. el 1 de octubre de 2022;131:107825.
 20. Tupa M V., Ávila Ramírez JA, Vázquez A, Foresti ML. Organocatalytic acetylation of starch: Effect of reaction conditions on DS and characterisation of esterified granules. Food Chem [Internet]. 2015;170:295–302. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814614012771>
 21. Imre B, Vilaplana F. Organocatalytic esterification of corn starches towards enhanced thermal stability and moisture resistance. Green Chemistry. 2020;22(15):5017–31.
 22. Vidal NP, Bai W, Geng M, Martinez MM. Organocatalytic acetylation of pea starch: Effect of alkanoyl and tartaryl groups on starch acetate performance. Carbohydr Polym [Internet]. el 15 de octubre de 2022;294:119780. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861722006853>

23. Gutiérrez TJ. Biodegradability and compostability of food nanopackaging materials. En: Cirillo G, Kozłowski MA, Spizzirri UG, editores. *Composites Materials for Food Packaging*. Wiley; 2018. p. 269–96.
24. Jannatiha N, Gutiérrez TJ. Recycling and revalorization of PLA and PHA-based food packaging waste: A review. *Sustainable Materials and Technologies* [Internet]. julio de 2025;44:e01364. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214993725001320>
25. Crawford DE, Casaban J. Recent developments in mechanochemical materials synthesis by extrusion. *Advanced Materials* [Internet]. el 1 de julio de 2016;28(27):5747–54. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/adma.201505352>
26. Fantozzi N, Volle JN, Porcheddu A, Virieux D, García F, Colacino E. Green metrics in mechanochemistry. *Chem Soc Rev* [Internet]. 2023;52(19):6680–714. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1039/D2CS00997H>
27. Bolt RRA, Leitch JA, Jones AC, Nicholson WI, Browne DL. Continuous flow mechanochemistry: reactive extrusion as an enabling technology in organic synthesis. *Chem Soc Rev* [Internet]. 2022;51(11):4243–60. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1039/D1CS00657F>
28. Gaudino EC, Grillo G, Manzoli M, Tabasso S, Maccagnan S, Cravotto G. Mechanochemical applications of reactive extrusion from organic synthesis to catalytic and active materials. *Molecules*. el 1 de enero de 2022;27(2):449.
29. Jaya Shankar T, Bandyopadhyay S. Optimization of extrusion process variables using a genetic algorithm. *Food and Bioproducts Processing* [Internet]. 2004;82(2):143–50. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960308504704204>
30. Abeykoon C, McMillan A, Nguyen BK. Energy efficiency in extrusion-related polymer processing: A review of state of the art and potential efficiency improvements. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [Internet]. 2021;147:111219. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032121005062>
31. Lipik VT, Widjaja LK, Liow SS, Abadie MJM, Venkatraman SS. Effects of transesterification and degradation on properties and structure of polycaprolactone–polylactide copolymers. *Polym Degrad Stab* [Internet]. 2010;95(12):2596–602. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391010003216>
32. Naumann S, Schmidt FG, Frey W, Buchmeiser MR. Protected *N*-heterocyclic carbenes as latent pre-catalysts for the polymerization of ϵ -caprolactone. *Polym Chem* [Internet]. 2013;4(15):4172–81. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1039/C3PY00548H>
33. Persenaire O, Alexandre M, Degée P, Dubois P. Mechanisms and kinetics of thermal degradation of poly(ϵ -caprolactone). *Biomacromolecules* [Internet]. el 1 de marzo de 2001;2(1):288–94. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/bm0056310>
34. Demoor R, Silva LI, Sosa Morales M, Perez CJ, Tomba JP. Thermal analysis of crystallization reveals subtle interactions in pristine graphene-polycaprolactone nanocomposites. *Thermochim Acta* [Internet]. 2024;738:179792. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004060312400131X>
35. Gutiérrez TJ. Biological macromolecule composite films made from sagu starch and flour/poly(ϵ -caprolactone) blends processed by blending/thermo molding. *J*

- Polym Environ [Internet]. junio de 2018;26(9):3902–12. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1268-6>
36. United States Food and Drug Administration (USFDA). CFR - Code of Federal Regulations Title 21. 2024 [citado el 14 de enero de 2025]. Topical antimicrobial drug products for over-the-counter human use. Disponible en: <https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=333.310&SearchTerm=salicylic%20acid>
 37. Administración Nacional de Medicamentos A y TM (ANMAT). Disposición N° 6365/12 [Internet]. 2012 [citado el 14 de enero de 2025]. Disponible en: <https://www.boletinoficial.gob.ar/detalleAviso/primera/281417/20230217>
 38. Gutiérrez TJ, Alvarez VA. Bionanocomposite films developed from corn starch and natural and modified nano-clays with or without added blueberry extract. *Food Hydrocoll.* el 1 de abril de 2018;77:407–20.
 39. Gutiérrez TJ. Are modified pumpkin flour/plum flour nanocomposite films biodegradable and compostable? *Food Hydrocoll.* el 1 de octubre de 2018;83:397–410.
 40. Gutiérrez TJ. Starch-based food packaging films processed by reactive extrusion/thermo-molding using chromium octanoate-loaded zeolite A as a potential triple-action mesoporous material (reinforcing filler/food-grade antimicrobial organocatalytic nanoreactor). *Food Packag Shelf Life.* el 1 de diciembre de 2022;34:100974.
 41. Gutiérrez TJ, Mendieta JR, Ortega-Toro R. In-depth study from gluten/PCL-based food packaging films obtained under reactive extrusion conditions using chrome octanoate as a potential food grade catalyst. *Food Hydrocoll* [Internet]. febrero de 2021;111:106255. Disponible en: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0268005X20318099>
 42. Gutiérrez TJ, Alvarez VA. Bionanocomposite films developed from corn starch and natural and modified nano-clays with or without added blueberry extract. *Food Hydrocoll* [Internet]. 2018;77:407–20. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X17314753>
 43. Tsuji H, Ishizaka T. Porous biodegradable polyesters, 3. preparation of porous poly(ϵ -caprolactone) films from blends by selective enzymatic removal of poly(L-lactide). *Macromol Biosci* [Internet]. 2001;1(2):59–65. Disponible en: [http://dx.doi.org/10.1002/1616-5195\(20010301\)1:2%3C59::AID-MABI59%3E3.0.CO](http://dx.doi.org/10.1002/1616-5195(20010301)1:2%3C59::AID-MABI59%3E3.0.CO)
 44. Dobрева A, Alonso M, Gonzalez M, Gonzalez A, de Saja JA. A non-isothermal differential scanning calorimetry method for the determination of specific surface energies in polymer crystals. *Thermochim Acta.* 1995;258(C):197–204.
 45. Lv Q, Xu C, Wu D, Wang Z, Lan R, Wu L. The role of nanocrystalline cellulose during crystallization of poly(ϵ -caprolactone) composites: Nucleation agent or not? *Compos Part A Appl Sci Manuf* [Internet]. el 1 de enero de 2017 [citado el 1 de mayo de 2020];92:17–26. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X16303621>
 46. Merino D, Alvarez VA, Pérez CJ. Non-isothermal crystallization of poly(ϵ -caprolactone) nanocomposites with soy lecithin-modified bentonite. *Polymer Crystallization* [Internet]. 2018;1(3):e10020. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pcr2.10020>

47. Association of Official Analytical Chemists (AOAC). Official methods of analysis. 1990;
48. ASTM D5946-17. Standard test method for corona-treated polymer films using water contact angle measurements. 2025.
49. Sukhija S, Singh S, Riar CS. Physicochemical, crystalline, morphological, pasting and thermal properties of modified lotus rhizome (*Nelumbo nucifera*) starch. Food Hydrocoll. el 1 de octubre de 2016;60:50–8.
50. ASTM D882-18. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting [Internet]. 2018 [citado el 23 de enero de 2025]. Disponible en: <https://www.astm.org/Standards/D882.htm>
51. Molyneux P. The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity. Songklanakarin Journal of Science and Technology. 2004;26(2):211–9.
52. Brand-Williams W, Cuvelier ME, Berset C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. LWT - Food Science and Technology [Internet]. 1995;28(1):25–30. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643895800085>
53. ISO 22196. Measurement of antibacterial activity on plastics and other non-porous surfaces. 2011.
54. Ponce AG, Fritz R, Del Valle C, Roura SI. Antimicrobial activity of essential oils on the native microflora of organic Swiss chard. LWT. 2003;36(7):679–84.
55. Gutiérrez TJ, Toro-Márquez LA, Merino D, Mendieta JR. Hydrogen-bonding interactions and compostability of bionanocomposite films prepared from corn starch and nano-fillers with and without added Jamaica flower extract. Food Hydrocoll. el 1 de abril de 2019;89:283–93.
56. Mendoza G, Álvarez AI, Pulido MM, Molina AJ, Merino G, Real R, et al. Inhibitory effects of different antioxidants on hyaluronan depolymerization. Carbohydr Res [Internet]. 2007;342(1):96–102. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008621506004988>
57. Troncoso VT. Almidón termoplástico de maíz extruido reactivamente vía esterificación organocatalítica de ácido salicílico para el desarrollo de materiales de acolchado agrícola activo y sustentable. 2025 feb.
58. Tupa MV, Ávila Ramírez JA, Vázquez A, Foresti ML. Organocatalytic acetylation of starch: Effect of reaction conditions on DS and characterisation of esterified granules. Food Chem [Internet]. el 1 de marzo de 2015 [citado el 17 de junio de 2025];170:295–302. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814614012771?via%3Dihub>
59. Dodda JM, Azar MG, Bělský P, Šlouf M, Gajdošová V, Kasi PB, et al. Bioresorbable films of polycaprolactone blended with poly(lactic acid) or poly(lactic-co-glycolic acid). Int J Biol Macromol [Internet]. 2023;248:126654. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813023035511>
60. Lipik VT, Widjaja LK, Liow SS, Abadie MJM, Venkatraman SS. Effects of transesterification and degradation on properties and structure of polycaprolactone-poly(lactide) copolymers. Polym Degrad Stab. diciembre de 2010;95(12):2596–602.

61. Darwent B deB. Bond dissociation energies in simple molecules [Internet]. Gaithersburg, MD; 1970. Disponible en: <https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/NSRDS/nbsnsrds31.pdf>
62. Averous L, Moro L, Dole P, Fringant C. Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone.
63. Cheng X, Liu Y, Zhang J, Yang Z. Thermal and morphological properties of thermoplastic starch and its blends: Influence of different plasticizers. *Carbohydr Polym.* 2021;263:117973.
64. Ninago MD, López O V., Lencina MMS, García MA, Andreucetti NA, Ciolino AE, et al. Enhancement of thermoplastic starch final properties by blending with poly(ϵ -caprolactone). *Carbohydr Polym.* el 10 de diciembre de 2015;134:205–12.
65. Ortega-Toro R, Contreras J, Talens P, Chiralt. A. Physical and structural properties and thermal behaviour of starch-poly(ϵ -caprolactone) blend films for food packaging. *Food Packag Shelf Life* [Internet]. el 1 de septiembre de 2015 [citado el 17 de junio de 2025];5:10–20. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214289415000460>
66. Mali S, Sakanaka LS, Yamashita F, Grossmann MVE. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydr Polym.* el 25 de mayo de 2005;60(3):283–9.
67. Mahieu A, Terrié C, Agoulon A, Leblanc N, Youssef B. Thermoplastic starch and poly(ϵ -caprolactone) blends: Morphology and mechanical properties as a function of relative humidity. *Journal of Polymer Research.* el 1 de septiembre de 2013;20(9).
68. Vogler EA. Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces. 1998.
69. Zhang Y, Rempel C, McLaren D. Thermoplastic Starch. *Innovations in Food Packaging: Second Edition* [Internet]. el 1 de enero de 2014 [citado el 17 de junio de 2025];391–412. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780123946010000163>
70. Aho J, Boetker JP, Baldursdottir S, Rantanen J. Rheology as a tool for evaluation of melt processability of innovative dosage forms. *Int J Pharm* [Internet]. el 30 de octubre de 2015 [citado el 17 de junio de 2025];494(2):623–42. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378517315001039>
71. Echeverría S. Procesamiento, caracterización y comparación con materiales tradicionales [Internet]. Universidad Nacional de Mar del Plata; 2014. Disponible en: <http://rinfi.fi.mdp.edu.ar:8080/xmlui/handle/123456789/189>
72. Kai D, Zhang K, Jiang L, Wong HZ, Li Z, Zhang Z, et al. Sustainable and antioxidant lignin–polyester copolymers and nanofibers for potential healthcare applications. *ACS Sustain Chem Eng* [Internet]. el 3 de julio de 2017;5(7):6016–25. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00850>
73. Yang W, Kang J, Liu Y, Guo M, Chen G. Effect of salicylic acid treatment on antioxidant capacity and endogenous hormones in winter jujube during shelf life. *Food Chem* [Internet]. el 15 de diciembre de 2022 [citado el 17 de junio de 2025];397:133788. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814622017502>
74. Papadopoulos K, Triantis T, Dimotikali D, Nikokavouras J. Evaluation of food antioxidant activity by photostorage chemiluminescence. *Anal Chim Acta* [Internet]. el 11 de abril de 2001 [citado el 17 de junio de 2025];433(2):263–8.

Disponible en:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0003267001007875>

75. Chawla R, Sivakumar S, Kaur H. Antimicrobial edible films in food packaging: Current scenario and recent nanotechnological advancements- a review. Vol. 2, Carbohydrate Polymer Technologies and Applications. Elsevier Ltd; 2021.
76. Fang Y, Fu J, Tao C, Liu P, Cui B. Mechanical properties and antibacterial activities of novel starch-based composite films incorporated with salicylic acid. *Int J Biol Macromol.* el 15 de julio de 2020;155:1350–8.
77. Díaz-Díaz ED, Maldonado Haro ML, Patriarca A, Melaj M, Foresti ML, López-Córdoba A, et al. Assessment of the enhancement potential of salicylic acid on physicochemical, mechanical, barrier, and biodegradability features of potato starch films. *Food Packag Shelf Life [Internet].* 2023;38:101108. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214289423000856>
78. Martín-Saldaña S, Chevalier MT, Iglesias MJ, Colman SL, Casalongué CA, Álvarez VA, et al. Salicylic acid loaded chitosan microparticles applied to lettuce seedlings: Recycling shrimp fishing industry waste. *Carbohydr Polym [Internet].* 2018;200:321–31. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861718309172>
79. Adler MS, Capiel J. Desarrollo de acolchados agrícolas biodegradables [Internet]. [Mar del Plata]: Universidad Nacional de Mar del Plata; 2022 [citado el 2 de febrero de 2025]. Disponible en: <chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgiclfindmkaj/https://rinfi.fi.mdp.edu.ar/bitstream/handle/123456789/635/MSAdler%2BJCapiel-TFG-IM-2022.pdf?sequence=1&isAllowed=y>


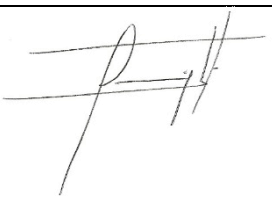

Anexo II – Autorización Repositorio Institucional RINFI

Se presenta conjuntamente con la versión final del Trabajo Final

Repositorio Institucional RINFI, Facultad de Ingeniería, UNMDP

En calidad de TITULARES de los derechos de autor de la obra que se detalla a continuación, y sin infringir según mi conocimiento derechos de terceros, por la presente informo a la Facultad de Ingeniería de la UNMDP mi decisión de concederle en forma gratuita, no exclusiva y por tiempo ilimitado la autorización para:

- 1) Publicar el texto del trabajo más abajo indicado, exclusivamente en medio digital, en el sitio web de la Facultad y/o Universidad, por Internet, a título de divulgación gratuita de la producción científica generada por la Facultad, a partir de la fecha especificada.
- 2) Permitir a la Biblioteca que, sin producir cambios en el contenido, establezca los formatos de publicación en la web para su más adecuada visualización y la realización de copias digitales y migraciones de formato necesarias para la seguridad, resguardo y preservación a largo plazo de la presente obra:

Autor 1: Julián Mendiolar Documento: 43456766 Teléfono: 2235855387 E-mail: julianmen3780@gmail.com	 Firma 1
Autor 2: Documento: Teléfono: E-mail:	 Firma 2
Director/a: Dr. Tomy J. Gutiérrez Documento: 19079884 Leg.	 Firma Director/a
Codirector/a: Dr. Leandro N. Ludueña Documento: 28204667 Leg. 13343/00	 Firma Codirector/a

2. Título obtenido: Ingeniería en Materiales

3. Identificación/Título de la Obra: Materiales de envasado alimentario a base de mezclas almidón/poli(ε-caprolactona) (PCL) obtenidos mecano-químicamente vía esterificación organocatalítica del ácido salicílico



4. AUTORIZO la publicación bajo con la licencia Creative Commons BY-NC-ND Atribución-NoComercial-Sin Obra Derivada.

5. **Nota de Embargo:** Para aquellas obras que NO pueden ser de acceso a texto completo por razones de acuerdos previos con empresas o instituciones; por razones de índole comercial u otras razones; se procederá según lo establecido en Art. 6 de la Ley 26899 de Repositorios digitales institucionales de acceso abierto:

ARTICULO 6º — En caso que las producciones científico-tecnológicas y los datos primarios estuvieran protegidos por derechos de propiedad industrial y/o acuerdos previos con terceros, los autores deberán proporcionar y autorizar el acceso público a los metadatos de dichas obras intelectuales y/o datos primarios, comprometiéndose a proporcionar acceso a los documentos y datos primarios completos a partir del vencimiento del plazo de protección de los derechos de propiedad industrial o de la extinción de los acuerdos previos antes referidos.

Asimismo, podrá excluirse la difusión de aquellos datos primarios o resultados preliminares y/o definitivos de una investigación no publicada ni patentada que deban mantenerse en confidencialidad, requiriéndose a tal fin la debida justificación institucional de los motivos que impidan su difusión. Será potestad de la institución responsable en acuerdo con el investigador o equipo de investigación, establecer la pertinencia del momento en que dicha información deberá darse a conocer. A los efectos de la presente ley se entenderá como “metadato” a toda aquella información descriptiva sobre el contexto, calidad, condición o características de un recurso, dato u objeto, que tiene la finalidad de facilitar su búsqueda, recuperación, autenticación, evaluación, preservación y/o interoperabilidad.

En razón de lo expuesto, si el Trabajo se encuentra comprendido en el caso de que su producción esté protegida por derechos de Propiedad Industrial y/o acuerdos previos con terceros que implique la confidencialidad de los mismos, el/la directora/a debe indicar a continuación motivos y fecha de finalización del embargo:

NO SE AUTORIZA la publicación antes de la fecha __/__/____ por lo siguientes motivos:

.....
.....
.....
.....
.....

Cumplido el plazo del embargo, estará accesible a texto completo según contempla la normativa vigente.

Director/a del TF

