



GOBIERNO DE  
MÉXICO



CONACYT  
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología



CENTRO DE INVESTIGACIÓN  
EN QUÍMICA APLICADA

Saltillo, Coahuila a 31 de octubre de 2023

### Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

Coordinación de Posgrado  
Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **WENDY SARTILLO BERNAL** titulado Desarrollo de Biocompuestos a Base de Succinato de Polibutileno (PBS) y Almidón Modificado Superficialmente, y su Posible Aplicación en Material de Empaque el cual fue presentado el día 24 de octubre de 2023, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

#### SINODALES

Dr. Víctor Javier Cruz Delgado  
Presidente

M.C. Jesús Olivo Padilla  
Secretario

Dr. Carlos José Espinoza González  
Vocal

#### ASESORES

Dra. Heidi Andrea Fonseca Florido

Dr. Antonio Serguei Ledezma Pérez



## TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

---

AUTOR: WENDY SARTILLO BERNAL

FIRMA



TITULO: Desarrollo de Biocompuestos a Base de Succinato de Polibutileno (PBS) y Almidón Modificado Superficialmente, y su Posible Aplicación en Material de Empaque

ASESORES: Dra. Heidi Andrea Fonseca Florido

FIRMA Heidi Andrea Fonseca

Dr. Antonio Serguei Ledezma Pérez

FIRMA

Antonio Ledezma P

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 24 de Octubre de 2023

  
Sello de la Institución

  
Dra. Julieta Torres González  
Directora General del CIQA



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**  
**Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros**

***TESIS***

**Desarrollo de Biocompuestos a Base de Succinato de Polibutileno (PBS) y Almidón  
Modificado Superficialmente, y su Posible Aplicación en Material de Empaque**

***Presentada por:***

**WENDY SARTILLO BERNAL**

***Para obtener el grado de:***

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

***Asesorada por:***

**Dra. Heidi Andrea Fonseca Florido  
Dr. Antonio Serguei Ledezma Pérez**

**Saltillo, Coahuila. México.**

**Octubre, 2023**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**  
**Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros**

**TESIS**

**Desarrollo de Biocompuestos a Base de Succinato de Polibutileno (PBS) y Almidón Modificado Superficialmente, y su Posible Aplicación en Material de Empaque**

**Presentada por:**

**WENDY SARTILLO BERNAL**

*Para obtener el grado de:*

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

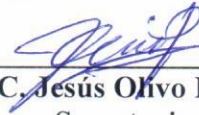
*Asesorada por:*

**Dra. Heidi Andrea Fonseca Florido**  
**Dr. Antonio Serguei Ledezma Pérez**

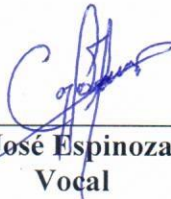
**SINODALES**



**Dr. Víctor Javier Cruz Delgado**  
**Presidente**



**M.C. Jesús Olivo Padilla**  
**Secretario**



**Dr. Carlos José Espinoza González**  
**Vocal**



## DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 24 de octubre de 2023



WENDY SARTILLO BERNAL

Nombre y Firma



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS**

**TESIS DE MAESTRÍA**

**DESARROLLO DE BIOCMPUESTOS A BASE DE SUCCINATO DE  
POLIBUTILENO (PBS) Y ALMIDÓN MODIFICADO SUPERFICIALMENTE, Y  
SU POSIBLE APLICACIÓN EN MATERIAL DE EMPAQUE.**

PRESENTADA POR:

**I.Q WENDY SARTILLO BERNAL**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS**

ASESORADA POR:

**DRA. HEIDI A. FONSECA FLORIDO**

**DR. ANTONIO SERGUEI LEDEZMA PÉREZ**

**Septiembre 2023**

## DEDICATORIA

A dios por darme salud, guiarme y acompañarme en cada una de las metas que me propongo.

A mis padres Sra. Hilda Bernal y Sr. Refugio Sartillo por su amor y apoyo incondicional, por enseñarme que, con perseverancia, esfuerzo y la guía de dios todo se puede lograr, por ser mi motor para seguir siendo mejor cada día, por el esfuerzo que han hecho y siguen haciendo por mis hermanos y por mí, para que logremos nuestras metas.

A mis hermanos: Stefany y Alfredo por su apoyo, su cariño y por siempre estar cuando más los necesito.

A mis abuelos: Adelina, Alfredo†, Estela y Antonio por su cariño, su apoyo y sus oraciones, gracias por todo.

A mis bisabuelos: Sra. Cruz Ramírez† y Sr. Emigdio Calva† que a pesar de que ya se encuentran en presencia de dios, los recuerdo con mucho cariño y dejan en mis muchas enseñanzas y siempre los llevo presentes.

A mi tío Israel por ser como un segundo padre, por su apoyo y cariño siempre voy a estar agradecida por todo lo que has hecho por mis hermanos y por mí.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado en sus instalaciones, la infraestructura, equipos y material para realizar la parte experimental del presente proyecto de tesis.

Al Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos por todo el apoyo brindado en el uso de los equipos para la realización de este trabajo.

A mis asesores Dra. Heidi Andrea Fonseca y Dr. Antonio Serguei Ledezma Pérez por su orientación, disponibilidad, los conocimientos transmitidos y recomendaciones para llevar a cabo una buena realización de este trabajo, en especial a Heidi por brindarme su amistad, sus consejos y contribuir en mi crecimiento personal, académico y profesional.

A los sinodales Dr. Víctor Cruz, M.C Jesús Olivo y Dr. Carlos Espinoza, por sus comentarios y sugerencias en este trabajo.

Al Dr. Víctor Cruz por su apoyo y disponibilidad en el manejo de la cámara de mezclado y las prensas hidráulicas.

Al Dr. Javier Gudiño Rivera por el soporte técnico durante las mediciones reológicas y su apoyo en el análisis de resultados.

Al Dr. Roberto Yáñez por su apoyo y disponibilidad en el análisis y determinación del grado de sustitución por RMN.

Al Dr. Jesús Francisco Lara por su apoyo en la preparación de las muestras y análisis de SEM.

Al Dr. Héctor Ricardo López y el Dr. Marco de Jesús Téllez por su apoyo en la parte experimental de la modificación del almidón.

A la Dra. Leticia Larios por el soporte técnico y el apoyo en el análisis de los resultados POM.



Al Ing. Jesús Alfonso Mercado Silva, por el soporte técnico durante las pruebas de rayos X.

A la M.C. Myrna Salinas Hernández y la Lic. María Guadalupe Méndez Padilla por su apoyo en el análisis de TGA y DSC.

Al Ing. Rodrigo Cedillo García, por el soporte técnico durante las pruebas mecánicas.

Al Lic. Judith Nazareth Cabello por su apoyo técnico durante la caracterización química por RMN.

A la Lic. Julieta Sánchez por la disponibilidad del equipo de FTIR.

A la LCQ. Janett Anaid Valdez Garza por su apoyo en la facilidad para usar su laboratorio y material.

A la Lic. Nancy Guadalupe Espinosa Pinal y la Ing. Elvia Guadalupe González González por su apoyo y orientación en las cuestiones administrativas en posgrado durante mi estancia en el centro de investigación.

A mis compañeras de maestría y amigas Rocío Quintanar y Lucero Vargas por los momentos compartidos y el apoyo brindado durante todo este tiempo. Al M.C Marco Antonio Dircio (hermano mayor) por su apoyo en el laboratorio, su compañerismo y amistad.

A Dra. Susana Cajiao, Dr. Adrián Soler, Blanca Piña, Araceli Campechano, Dra. Lilia Arellano, M.C Damián Eleazar, M.C. Iván Toledo por su amistad durante mi estancia en CIQA.

# CONTENIDO

I. RESUMEN.....	11
II. INTRODUCCIÓN .....	12
III. ANTECEDENTES.....	14
IV. Hipótesis.....	28
V. Objetivos.....	29
5.1 Objetivo general .....	29
5.2 Objetivos Específicos .....	29
VI. Metodología experimental.....	30
6.1 Materiales .....	31
6.2 Modificación del almidón mediante silanización .....	31
6.3 Diseño de experimentos .....	32
6.4 Obtención de mezclas PBS/almidón.....	33
6.5 Técnicas de caracterización .....	34
6.5.1 Caracterización química .....	34
6.5.2 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) .....	34
6.5.3 Caracterización térmica .....	35
6.5.4 Caracterización para el análisis de la cristalinidad .....	35
6.5.5 Caracterización morfológica .....	36
6.5.6 Caracterización Reológica .....	37
6.5.7 Ensayos de tensión-deformación (módulo de Young, resistencia a la tensión) .....	37
6.5.8 Análisis estadístico .....	39
VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	40
7.1 Evaluación de la modificación por silanización del almidón de yuca ...	40

7.1.1	FTIR del almidón modificado .....	40
7.1.2	Resonancia magnética nuclear de protón ( <sup>1</sup> H-RMN) .....	41
7.1.3	Difracción de rayos X (DRX) .....	42
7.1.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	44
7.1.5	Calorimetría diferencial de barrido modulado (MDSC) del almidón de yuca nativo y almidón silano .....	46
7.1.6	Análisis termogravimétrico (TGA) del almidón nativo y silano .....	46
7.2	Estudio y análisis de mezclas PBS/almidón .....	48
7.2.1	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de mezclas PBS/Almidón .....	48
7.2.2	Estudio de la cristalinidad de las mezclas PBS/TPS .....	55
7.2.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM) de las mezclas de PBS/ almidón	69
7.2.4	Propiedades reológicas de las mezclas PBS/almidón .....	74
7.2.5	Propiedades mecánicas de las mezclas PBS/almidón .....	78
<b>VIII. CONCLUSIONES .....</b>		<b>88</b>
<b>IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>		<b>90</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Estrategias de compatibilización.....	25
<b>Tabla 2.</b> Materiales y reactivos utilizados durante la parte experimental. ....	31
<b>Tabla 3.</b> Diseño de experimentos de las mezclas de PBS y almidón. ....	33
<b>Tabla 4.</b> Componentes de la mezcla de composta. ....	38
<b>Tabla 5.</b> Temperatura y degradación máxima de los componentes (PBS, TPS y TSS).....	53
<b>Tabla 6.</b> Porcentaje de cristalinidad ( $X_c$ ) de PBS, TPS, TSS y mezclas PBS/almidón. ....	57
<b>Tabla 7.</b> Propiedades térmicas de cristalización de las mezclas PBS/TPS. ..	61
<b>Tabla 8.</b> Propiedades térmicas de cristalización de las mezclas PBS/TSS. ..	61
<b>Tabla 9.</b> Propiedades térmicas de fusión de las mezclas PBS/TPS .....	68
<b>Tabla 10.</b> Propiedades térmicas de fusión de las mezclas PBS/TSS. ....	68

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Datos estadísticos de la producción de plásticos en millones de toneladas a nivel mundial en los últimos años .....	14
<b>Figura 2.</b> Clasificación general de los polímeros según su origen .....	17
<b>Figura 3.</b> Etapas del proceso de biodegradación de los materiales plásticos ..	18
<b>Figura 4.</b> Mecanismo de síntesis del PBS .....	19
<b>Figura 5.</b> Estructura conformacional del granulo de almidón .....	22
<b>Figura 6.</b> Metodología general del proyecto de tesis.....	30
<b>Figura 7.</b> Procedimiento de la modificación superficial del almidón .....	32
<b>Figura 8.</b> Metodología para la obtención de los biocompuestos PBS/almidón ..	33
<b>Figura 9.</b> Metodología de la evaluación del grado de desintegración bajo la norma ISO 20200.....	39
<b>Figura 10.</b> Espectros de FTIR de CS y SS.....	41
<b>Figura 11.</b> Espectro <sup>1</sup> H-RMN de CS y SS. ....	42
<b>Figura 12.</b> Difractogramas de rayos X del CS y SS.....	44
<b>Figura 13.</b> Micrografías de SEM de (a) CS (columna izquierda) y (b) SS (columna derecha) a 1000 y 1500 X.....	45
<b>Figura 14.</b> Termogramas de DSC de almidón nativo y almidón silano.....	46
<b>Figura 15.</b> Termograma TGA y derivada de pérdida de peso de almidón nativo y almidón modificado. ....	47
<b>Figura 16.</b> Espectro de FTIR de TPS, TSS, PBS y mezclas PBS/almidón.....	50
<b>Figura 17.</b> a) TGA de PBS/TPS, b) DTG de PBS/TPS, c) TGA de PBS/TSS y d) DTG de PBS/TSS. ....	51
<b>Figura 18.</b> Comportamiento de la temperatura de degradación térmica al 50 % de pérdida de peso. ....	54
<b>Figura 19.</b> Difractogramas de rayos X de las mezclas a) PBS/TPS y b) PBS/TSS. ....	56
<b>Figura 20.</b> Curvas DSC del ciclo de enfriamiento de PBS, (a) mezclas PBS/TPS y (b) mezclas PBS/TSS.....	60

<b>Figura 21.</b> Micrografía óptica polarizada de a) gránulos almidón de yuca y b) esferulitas de PBS.....	62
<b>Figura 22.</b> Micrografías ópticas polarizadas de PBS y mezclas PBS/TPS en función del tiempo durante la cristalización no isotérmica. Núcleos (flechas verdes), gránulos de almidón (círculos amarillos), aglomerados de TPS (círculos azules).....	64
<b>Figura 23.</b> Micrografías POM de PBS y mezclas PBS/TSS en función del tiempo durante la cristalización no isotérmica. cristales (flechas verdes) y gránulos de almidón (círculos amarillos).....	65
<b>Figura 24.</b> Curvas de DSC del segundo ciclo de calentamiento de PBS, (a) mezclas PBS/TPS y (b) mezclas PBS/TSS.....	67
<b>Figura 25.</b> Micrografías SEM de PBS, TPS, TSS y gránulos de almidón. ....	69
<b>Figura 26.</b> Micrografías SEM de las mezclas PBS90/10TPS y PBS90/10TSS sin tratamiento ST y con tratamiento ácido CT.....	71
<b>Figura 27.</b> Micrografías SEM de las mezclas PBS70/30TPS y PBS70/30TSS sin tratamiento ST y con tratamiento ácido CT.....	72
<b>Figura 28.</b> Micrografías SEM de las mezclas PBS50/50TPS y PBS50/50TSS sin tratamiento ST y con tratamiento ácido CT.....	73
<b>Figura 29.</b> Viscosidad de corte aparente versus velocidad de corte de mezclas PBS/almidón. ....	76
<b>Figura 30.</b> Ilustraciones esquemáticas del comportamiento de flujo en estado fundido de las mezclas PBS/almidón. ....	77
<b>Figura 31.</b> Esfuerzo de corte aparente versus velocidad de corte de mezclas PBS/almidón. ....	78
<b>Figura 32.</b> Módulo de Young de las mezclas PBS/TPS y PBS/TSS. Letras diferentes en las barras indican diferencias significativas entre las muestras ( $p < 0.05$ ).....	81
<b>Figura 33.</b> Resistencia a la tracción de mezclas PBS/TPS y PBS/TSS. Letras diferentes entre las barras indican diferencias significativas entre las muestras ( $p < 0.05$ ).....	82



<b>Figura 34.</b> Proceso de maduración de la composta y comportamiento de la muestra PBS70/30TPS que representa el proceso general desarrollado bajo la norma ISO 20200.....	83
<b>Figura 35.</b> Cambios macroscópicos de la biodegradación del PBS, TPS y TSS. ....	84
<b>Figura 36.</b> Aspectos macroscópicos de la biodegradación de las mezclas PBS/almidón. ....	84
<b>Figura 37.</b> Porcentaje de desintegración de las mezclas PBS/almidón. Letras diferentes en las barras indican diferencias significativas entre las muestras ( $p < 0.05$ ).....	85

## I. RESUMEN

La obtención de biocompuestos a base de succinato de polibutileno (PBS)/almidón mediante la modificación superficial por silanización y el análisis de su efecto sobre las propiedades físicas, térmicas, mecánicas, reológicas y de biodegradación es el tema central de este trabajo. Para llevar a cabo lo anterior, se realizó la modificación superficial del almidón con 3-aminopropiltriétoxilano en solución obteniéndose almidón silano (SS) con un grado de modificación de 0.08.

Posteriormente se elaboraron los biocompuestos mediante mezclado en fundido del almidón granular silanizado, PBS y glicerol (mezclas PBS/TSS). Simultáneamente se realizaron mezclas con almidón granular sin modificar (mezclas PBS/TPS) como punto de referencia. En el estudio de la cristalinidad se observó que el almidón actúa como agente nucleante en las mezclas PBS/TPS, aumentó ligeramente la cristalinidad y presentó diferentes morfologías, este efecto disminuyó con la adición de TSS en las mezclas al mejorar la compatibilidad. Las mezclas con TSS exhibieron una morfología más homogénea con una mejor distribución de las fases, mayor adhesión interfacial y menores tamaños de partícula. A su vez la morfología influyó en el comportamiento de flujo y las propiedades mecánicas, donde las mezclas PBS/TSS mostraron una menor viscosidad con relación a PBS. Las propiedades de módulo de Young y la fuerza a la tensión no se favorecieron al emplear contenidos mayores al >30%. Sin embargo, la biodegradación de las mezclas sí incrementó con la adición de almidón, alcanzando grados de desintegración del 93, 75 y 22% para PBS50/50TSS, PBS70/30TSS y PBS90/10TSS, respectivamente. Las mezclas PBS/TSS podrían llegar a ser una alternativa de interés en la industria del empaque debido a su buena estabilidad térmica, una cristalización más rápida, su baja viscosidad y una mayor biodegradación. Adicionalmente el remplazo de una porción de PBS por almidón podría reducir el costo de empaques a partir de polímeros biodegradables y reducir la dependencia de materias primas extranjeras.

## II. INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental debido al consumo excesivo de polímeros sintéticos a base de petróleo ha sido de gran preocupación en los últimos años. Por tal motivo, se plantean alternativas para que los polímeros obtenidos de fuentes no renovables sean reemplazados por biopolímeros o polímeros bio-basados y biodegradables, derivados de recursos renovables. Entre la familia de los polímeros bio-basados el succinato de polibutileno (PBS) ha atraído un interés especial debido a sus buenas propiedades mecánicas, ópticas y físicas comparables con los polímeros a base de petróleo como el polipropileno (PP) y el polietileno (PE). Sin embargo, este polímero presenta un alto costo debido a la baja oferta, la tecnología empleada para su producción y su baja disponibilidad en el territorio nacional. Por otra parte, el almidón es un polímero natural de bajo costo, abundante y versátil, presenta bajas propiedades mecánicas y alta afinidad al agua. Por lo anterior, se ha planteado la elaboración de mezclas de biocompuestos con el propósito de solucionar las problemáticas anteriormente mencionadas.

Diversos estudios han desarrollado mezclas a partir del PBS y almidón, sin embargo, debido a la naturaleza hidrofóbica del PBS e hidrofílica del almidón hace que estas mezclas presenten baja adhesión interfacial y baja compatibilidad, por lo que sus propiedades mecánicas y funcionales se ven disminuidas, sin alcanzar las características deseadas. Es por ello que, debido a las características de estos materiales existe un interés industrial y social por desarrollar materiales compuestos a partir de PBS/almidón que presenten buenas propiedades físicas, mecánicas, térmicas y de biodegradación, así como una mejor relación costo/beneficio, lo cual puede lograrse mediante la funcionalización del almidón para conferirle características únicas, reduciendo la tensión interfacial y potenciando las propiedades de los biocompuestos.

En el presente trabajo se propone la elaboración de mezclas de PBS y almidón termoplástico silano (PBS/TSS) con 10, 30 y 50% de almidón. Las mezclas se obtuvieron mediante la técnica de mezclado en fundido y se caracterizaron

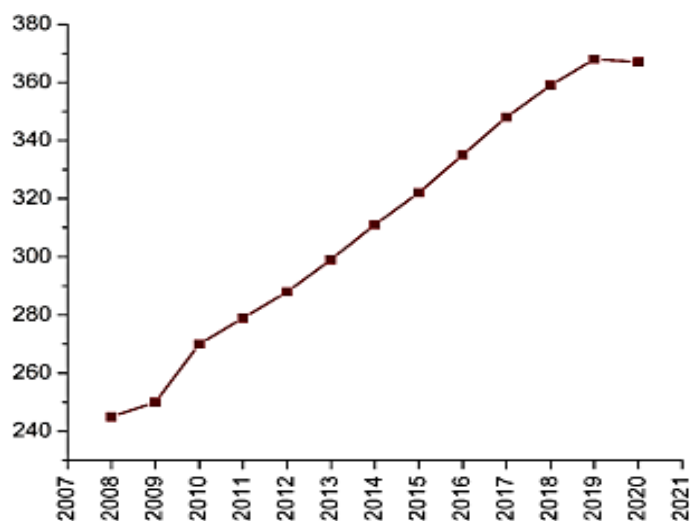
mediante FTIR, RMN, TGA, DSC, DRX, POM, SEM, pruebas mecánicas, reológicas y de biodegradación. Se evaluó el efecto de la cristalinidad y morfología sobre las propiedades mecánicas reológicas y de biodegradación. En este trabajo se plantean la preparación de mezclas poliméricas con posible aplicación en empaques donde se busque reducir la cristalinidad, mejorar la compatibilidad entre las fases e incrementar la biodegradación, lo cual podría llegar a ser de interés a nivel industrial para su aplicación como material de empaque. El almidón es un polímero altamente biodegradable, renovable y de fácil disponibilidad, lo cual puede ser atractivo para la reducción de costos y una mayor biodegradabilidad en biocompuestos.

### III. ANTECEDENTES

#### 3.1 Producción mundial de plásticos

El incremento de la población, la demanda de productos básicos, y el constante cambio en el estilo de vida aumenta continuamente el requerimiento y la producción de productos plásticos. El polietileno de alta y baja densidad (HDPE, LDPE), el polietileno de tereftalato (PET), el cloruro de polivinilo (PVC), el poliestireno (PS) y el polipropileno (PP), conforman un gran porcentaje de la producción total de plástico a escala mundial.

A nivel mundial la producción ha aumentado significativamente con el transcurso de los años. Ejemplo de ello en 2019, la producción de plásticos fue de 368 millones, mientras que en 2008 se produjeron 245 millones de toneladas, así en 2020 la demanda incrementó en un 40%. Sin embargo, si se compara la producción de plásticos entre el año 2020 y 2021 se puede observar una ligera disminución (figura 1) y esto se atribuye al brote pandémico de Covid-19, ya que las industrias productoras de plásticos en su mayoría tuvieron que suspender sus labores (Nanda et al., 2022).



**Figura 1.** Datos estadísticos de la producción de plásticos en millones de toneladas a nivel mundial en los últimos años (Nanda et al., 2022).

### 3.2 Problemáticas causadas por los plásticos

#### Contaminación ambiental

El uso indispensable de los plásticos ha aumentado y ocasionado en gran medida la acumulación de residuos plásticos por lo que constituyen una parte importante de los desechos sólidos no degradables (Nanda & Berruti, 2021). Además, la mayoría de los residuos plásticos terminan en vertederos, suelos, océanos y cuerpos de agua, generando un riesgo para las plantas, los animales terrestres y acuáticos y los humanos.

Los plásticos petroquímicos convencionales no son biodegradables, por lo que duran miles de años en los vertederos y océanos, afectando la calidad del suelo, la actividad microbiana, la vegetación y la fauna. La incineración directa de desechos sólidos enriquecidos con desechos plásticos también libera contaminantes tóxicos como furanos, dioxinas, bifenilos policlorados y mercurio al medio ambiente, siendo un factor principal de contaminación del aire (Verma et al., 2016). Además, la combustión de productos plásticos compuestos por cloruro de polivinilo, como tuberías de plomería, utilizadas principalmente en la agricultura y fines domésticos, puede liberar compuestos halogenados nocivos al sufrir degradación térmica.

#### Calentamiento global y agotamiento de recursos fósiles

La actividad humana ha impulsado el calentamiento del planeta y ha incrementado las condiciones climáticas extremas, a causa principalmente de la emisión de gases de efecto invernadero como el CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> por la explotación de recursos fósiles. La producción de plástico consume ~5–7% del suministro mundial de petróleo y libera >850 millones de toneladas de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, esto representando el 2% del CO<sub>2</sub> global producido. La mayoría del CO<sub>2</sub> relacionado con el plástico y las emisiones provienen de la extracción de materias primas (61%) y la producción de polímeros (30%), mientras que solo el 9% está relacionado con la energía neutra en carbono que se utiliza para la fabricación de



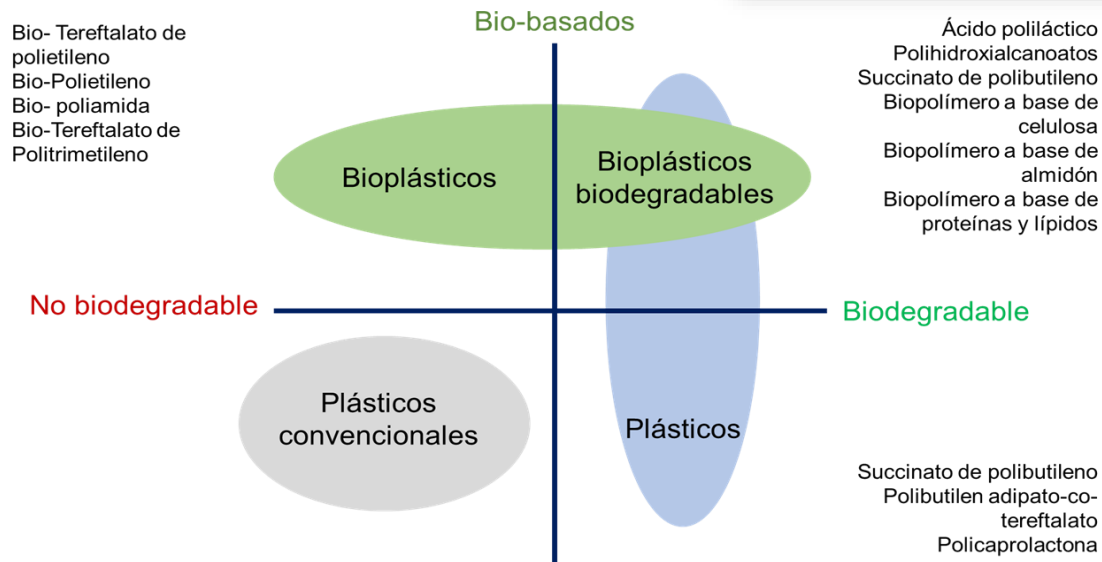
los productos que se reutilizan o reciclan al final de su vida útil (Rosenboom et al., 2022).

### 3.3 Polímeros biobasados o polímeros naturales

La demanda social por el desarrollo de “materiales verdes” ha inducido innovaciones en la industria del plástico para obtener polímeros derivados de recursos biológicos renovables y polímeros que se consideran biodegradables. La idea detrás de la producción de materiales de base biológica es utilizar fuentes de carbonos renovables, como materia prima en lugar de fuentes fósiles no renovables (Lambert & Wagner, 2017). Aunque provienen de fuentes naturales, no todos los bioplásticos son biodegradables, su biodegradabilidad se determina en función de la ruta y la velocidad de su degradación (Palanikumar et al., 2020).

En este ámbito, los bioplásticos de manera general se pueden dividir en cuatro grandes clases (figura 3): Bio-basados, biodegradables, no biodegradables y a base de fuentes fósiles

- **Biobasados:** son polímeros producidos por síntesis química clásica utilizando monómeros biológicos de fuentes renovables, dentro de estos se encuentra el Bio-Tereftalato de polietileno, Bio- Polietileno, Bio- Poliamida.
- **Biodegradables:** están hechos de biopolímeros como el ácido poliláctico (PLA), almidón, celulosa y succinato de polibutileno.
- **No biodegradables:** estos son polímeros que provienen de fuentes fósiles y que no son biodegradables, la mayoría de los polímeros sintéticos entran en esta clasificación por ejemplo el polipropileno, policloruro de vinilo, el polietileno de alta y baja densidad, etc.
- **A base de combustible fósil:** estos polímeros son obtenidos a partir de recursos no renovables, sin embargo, presentan la característica de ser biodegradables como la policaprolactona, Polibutilen adipato-co-Tereftalato.

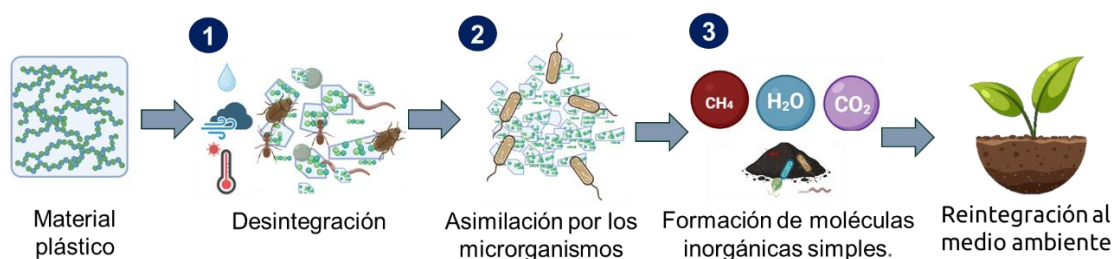


**Figura 2.** Clasificación general de los polímeros según su origen (Nanda et al., 2022)

Los polímeros biodegradables en algunas aplicaciones pueden ser iguales o superiores a los sintéticos, sin embargo, sus propiedades se encuentran por debajo de los polímeros sintéticos, y su aplicación a menudo está limitada por la procesabilidad, sensibilidad al agua, baja resistencia al impacto, costo elevado, disponibilidad esto debido a que en su gran mayoría la producción de estos biopolímeros proviene de Asia, Europa y Estados Unidos principalmente (Imre & Pukánszky, 2013). Como se mencionó anteriormente, estos biopolímeros son de importancia industrial debido a la reducción del impacto ambiental. A continuación, se explicará a mayor detalle los biopolímeros que se emplearán en el presente proyecto de tesis como son el PBS y almidón.

### 3.4 Biodegradación de polímeros

Cada polímero se degrada hasta cierto punto en un determinado tiempo, dependiendo de las condiciones ambientales. De acuerdo con la norma CEN/TR 15932:2010, se denominan polímeros biodegradables, aquellos en los que la degradación da como resultado la disminución del peso molecular a través de la ruptura de las cadenas poliméricas, es decir que los productos finales son compuestos de bajo peso molecular y biomasa. En los polímeros biodegradables la rotura de la cadena es provocada por la actividad de microorganismos, por lo que se trata de un proceso enzimático que suele ir acompañado y promovido también por fenómenos físicos ambientales (agua, oxígeno, temperatura) y biológicos (insectos, lombrices y hongos) (Imre & Pukánszky, 2013). Así mismo la biodegradación y el compostaje describen la digestión microbiana y la conversión metabólica de material polimérico en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y otros compuestos inorgánicos por varias especies conocidas (Rosenboom et al., 2022).



**Figura 3.** Etapas del proceso de biodegradación de los materiales plásticos

A diferencia de la biodegradabilidad, los materiales compostable deben exhibir un alto grado de biodegradabilidad y desintegración en una escala de tiempo limitada por las condiciones del compostaje. La normativa que respalda los productos plásticos con un impacto ambiental favorable se basa cada vez más en la compostabilidad, ya que se considera que la degradabilidad solo es beneficiosa si un producto también es compostable, puesto que aún en vertederos la degradación de materiales naturales como el papel y el cartón tiende a ser muy lenta (Thakur et al., 2018).

La biodegradabilidad y la compostabilidad no siempre son favorables, aunque podrían aplicarse para la gestión de ciertos residuos plásticos, tomando en cuenta el hecho de que se debe hacer una recolección selectiva y separación adecuada de los flujos de desechos para el tratamiento y utilización (Cho et al., 2011).

### 3.5 Succinato de polibutileno (PBS)

El succinato de polibutileno (PBS) es un poliéster alifático que se sintetiza comúnmente por policondensación. La policondensación es una reacción química a partir de la cual se obtienen polímeros mediante la combinación de monómeros bifuncionales o polifuncionales. De esta reacción se obtiene un subproducto de bajo peso molecular como por ejemplo agua, alcoholes y haluros de hidrogeno. Primero se lleva a cabo una reacción de esterificación entre el ácido succínico, 1,4-butanodiol, 1,3-dicloro-1,1,3,3- tetrabutildistannoxano como catalizador a 200 °C, como se muestra en la Figura 4 (Velmathi et al., 2005).

El PBS puede ser de origen fósil, es decir que los monómeros provienen de recursos no renovables, o bien de origen natural debido a que el ácido succínico se puede producir mediante la fermentación de azúcares lignocelulósicos, mientras que el butanodiol hidrocrackeando de almidones y azúcares. La ventaja del ácido succínico de base biológica respecto a la ruta petroquímica convencional es una mejora significativa de la huella de carbono del material mediante el uso de recursos renovables (Rosenboom et al., 2022).

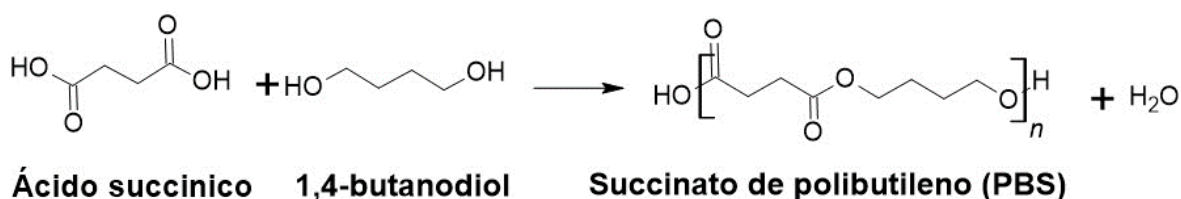


Figura 4. Mecanismo de síntesis del PBS (Zeng et al., 2011)

El PBS es un poliéster altamente cristalino, versátil con una estructura semicristalina que presenta buenas propiedades de elongación además de otras características tales como buena claridad y flexibilidad. Se caracteriza por presentar un buen desempeño mecánico, buena estabilidad térmica y procesabilidad por las técnicas que los plásticos sintéticos (extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado, etc.) (Yun et al., 2016). Algunos grados de PBS que se comercializan actualmente, presentan un índice de fluidez en un intervalo de 5 a 22 g/10min, una temperatura de transición vítrea entre -33 a -47 °C, la temperatura de fusión de 84-115 °C, resistencia a la tracción entre 24-30 MPa y el módulo de tracción en un intervalo de 250 a 650 MPa.

Al comparar el PBS con plásticos estándar a base de petróleo, este es similar al polietileno de baja densidad (LDPE) en propiedades, tales como la  $T_g$ , donde el valor para PBS es de -32 °C, mientras que, para LDPE está en un intervalo de -40 a -120 °C, con respecto a la temperatura de fusión para PBS es de 114 °C y para LDPE es de 110 °C, así mismo el grado de cristalinidad para el PBS de 34 a 45%, es similar al LDPE que tiene un 49% de cristalinidad.

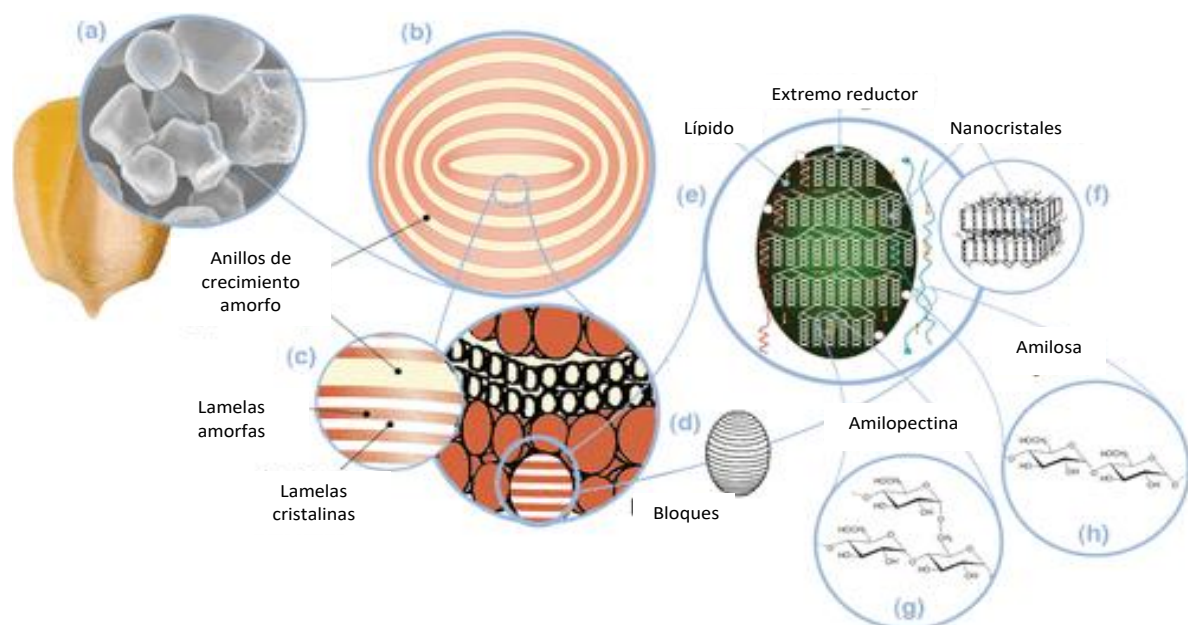
Frente a otros polímeros biodegradables como el Polibutilén adipato-co-Tereftalato (PBAT) y el ácido poliláctico (PLA), el PBS presenta ventajas como una buena flexibilidad, compatibilidad con fibras naturales, resistencia al calor y biodegradabilidad en condiciones específicas. El PBS en general tiene un punto de fusión más alto y es menos quebradizo que el PLA, sin embargo, la desventaja que presenta el PBS es su elevado precio (2.9 USD/kg) respecto a plásticos de base petroquímica como por ejemplo al PE (alrededor de 1.2 USD/kg) y al almidón de maíz (alrededor de 0.4 a 0.5 USD/kg), lo que reduce su uso, asimismo que presenta una baja disponibilidad y es producido principalmente en Asia, lo que limita su aplicación en México (Bai et al., 2021).

### 3.6 Almidón

El almidón es un polisacárido que se puede obtener de diferentes fuentes de cultivos tales como maíz, papa, yuca, trigo, entre otros. Es sintetizado en forma de gránulos y es utilizado como reserva energética de las plantas. Por ser de origen natural el almidón es biodegradable, renovable, de bajo costo con diversas aplicaciones en la industria de alimentos, textil, empaques, cosmetológica, entre otras. Está compuesto principalmente de dos macromoléculas glucosídicas: amilosa y amilopectina (Adewale et al., 2022). El tamaño y forma de los gránulos de almidón depende de la fuente botánica de donde se obtenga el almidón, se pueden encontrar desde formas ovalada, elíptica, entre otras y tamaños desde 1  $\mu\text{m}$  (amaranto) hasta 100  $\mu\text{m}$  (papa) (Waterschoot et al., 2015). La amilosa es un polímero conformado por unidades de glucosa unidas por enlaces  $\alpha$ -1,4 D-glucopiranososa y unos pocos  $\alpha$ -1,6 D-glucopiranososa y la amilopectina de igual manera que la amilosa, posee enlaces  $\alpha$ -(1,4), pero una mayor cantidad de puntos de ramificación con enlaces  $\alpha$ -(1,6) (5 - 6%) (Peña Díaz y col. 2004)

En la Figura 4, se muestra la organización granular del almidón, donde se observan anillos concéntricos de crecimiento, conformados por láminas cristalinas y amorfas. La amilopectina es la encargada de la estructura del gránulo formando bloques cristalinos, mientras que la amilosa se encuentra embebida en el interior del gránulo.





**Figura 5.** Estructura conformacional del granulo de almidón (Adewale et al., 2022).

### 3.7 Modificación estructural del almidón

El almidón ocupa un lugar cada vez más importante en la industria química, farmacéutica y alimentaria. Según lo reportado por Adewale et al. (2022) se estima que el mercado del almidón industrial tendrá un valor de entre \$67,1 mil millones y \$112 mil millones de dólares para 2024, es notorio el gran interés que se tiene por el almidón y su aplicación a nivel industrial y que se ve reflejado en el estimado económico de los datos reportados. No obstante, presenta limitadas aplicaciones debido a que es hidrofílico y presenta pobres propiedades mecánicas, comparadas con los polímeros sintéticos. Para mejorar sus propiedades funcionales se opta por su modificación a través de la métodos físicos, químicos y enzimáticos (Zia-ud-Din et al., 2017).

Dentro de las modificaciones destacan las químicas, debido a que permiten sustituir los grupos funcionales OH del almidón por grupos funcionales como, carbonilo, carboxilo, éster, silano, etc. (Masina et al., 2017). A su vez estos grupos le confieren propiedades únicas como hidrofobicidad, mejor estabilidad térmica, mejores propiedades mecánicas y compatibilidad con otros polímeros. Las

principales técnicas o métodos químicos empleados son: esterificación, oxidación, entrecruzamiento, hidrólisis ácida, etc. Las modificaciones antes mencionadas se enfocan a los grupos hidroxilos disponibles del almidón, en el carbono 2, 3, 6. En el presente trabajo de tesis se utilizará la modificación química y física del almidón (Zia-ud-Din et al., 2017). Referente a los métodos físicos se encuentra, el tratamiento de humedad por calor (HMT), recocido (ANN), termoplastificación, microondas, entre otras. A continuación, se explica a detalle la modificación por silanización que se empleará en el almidón para conferirle una mejor compatibilidad con los otros polímeros y mejorar sus propiedades de plastificación.

### **3.8 Almidón modificado con silano**

Para brindar características hidrofóbicas al almidón, se han empleado diferentes estrategias como la esterificación, la cual se lleva a cabo con anhídridos orgánicos e inorgánicos, o con sales ácidas que reaccionan con los grupos -OH y forman uniones éster (Badui Dergal, 2006). Una alternativa interesante para conferir hidrofobicidad al almidón es mediante la incorporación de grupos silanos (Si) a su estructura por una reacción de condensación entre Si-OH y C-OH (Wei et al., 2016b). De acuerdo con la literatura la adición de grupos silano es conocida por combinar dos materiales a través de los lados reactivos hidrolizables y organofuncionales (Plueddemann). Por lo tanto, la modificación con silanos puede proporcionar una mejor hidrofobicidad y ampliar las aplicaciones del almidón.

En estudios previos se han reportado la modificación de almidón con 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) para la obtención de biocompuestos con aceites de soja, donde la modificación del almidón le confirió una mayor estabilidad térmica a los biocompuestos exhibiendo un aumento en la resistencia a la tracción de 5.78 MPa a 9.29 MPa, lo que sugiere que esta técnica de modificación es efectiva para mejorar la compatibilidad con otros biopolímeros (Yang et al., 2023). Por otra parte, Hao et al. (2019), funcionalizó químicamente

la superficie de nanocristales de almidón (SNC) con 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES). Respecto a los resultados, se obtuvo que, la hidrofobicidad fue mejorada a través de experimentos de humectabilidad en donde se utilizaron solventes con diferentes polaridades y se pudo notar que al dispersar los nanocristales de almidón en etanol se presentó la formación de agregados lo que significaría un aumento en la hidrofobicidad y una incorporación exitosa de grupos funcionales del APTES.

### **3.9 Mezclas poliméricas de polímeros biobasados**

En los últimos años, se han estudiado las interacciones de mezclas de polímeros para mejorar sus propiedades y disminuir su costo de producción. Según los estudios reportados se ha demostrado que la mezcla de polímeros naturales y polímeros sintéticos biodegradables es una alternativa para la producción industrial de plásticos de un solo uso y la reducción de la huella ambiental (Martinez Villadiego et al., 2022). No obstante, en este tipo de mezclas poliméricas, los componentes pueden ser incompatibles o inmiscibles entre ellos, lo que ocasiona una baja adhesión interfacial, que finalmente impacta negativamente sobre las propiedades mecánicas, térmicas, reológicas, entre otras (Imre & Pukánszky, 2013).

Para la elaboración de mezclas poliméricas es importante tener en cuenta la miscibilidad entre sus componentes y así obtener las propiedades deseadas. Para ello existen diferentes estrategias que se han abordado para superar estos inconvenientes, como es la modificación química mediante el uso de agentes de acoplamiento, la modificación estructural de los biopolímeros, de igual manera se adicionan materiales reforzantes como son nanomateriales, fibras, entre otros, con la finalidad de mejorar y obtener las propiedades requeridas para determinadas aplicaciones (Imre et al., 2019).

De manera similar a los polímeros comerciales, muy pocos pares de biopolímeros son miscibles y compatibles entre sí. La miscibilidad describe las interacciones entre los componentes en una mezcla polimérica y el nivel de homogeneidad entre

ellos. Por otro lado, la compatibilidad indica las propiedades finales de la mezcla y su relación con la miscibilidad, por lo que mezclas poliméricas miscibles o parcialmente miscibles son compatibles, mientras que, mezclas inmiscibles son incompatibles (Martinez Villadiego et al., 2022). Estos términos son de gran relevancia al llevar a cabo una mezcla, ya que si la mezcla no es miscible como es el caso de la mezcla de algunos biopolímeros se requiere compatibilizar dicha mezcla. En la Tabla 1 se describen los mecanismos utilizados para la compatibilización de estas mezclas poliméricas

**Tabla 1.** Estrategias de compatibilización.

Compatibilización interfacial	Estrategia	Ejemplos	Referencia
<b>Entrecruzamiento químico</b>	La adición de un agente de acoplamiento produce nuevos enlaces químicos entre los componentes de la mezcla, lo que podría mejorar las interacciones en la mezcla, por lo tanto, habrá más compatibilidad.	PLA- g -MA Ácido poliláctico injertado con anhídrido maleico	(Huneault & Li, 2007)
<b>Puente anfifílico</b>	La inclusión de moléculas anfifílicas actúa como puente entre la interfaz de los dos componentes incompatibles, disminuyendo la tensión interfacial entre los componentes de la mezcla y mejorando la compatibilidad	A-g-PLA Ácido poliláctico injertado con amilosa	(Muthuraj et al., 2018)
<b>Modificación competente</b>	Se modifica alguno de los componentes para que el		(Nasseri et al., 2020)

	componente modificado presente mayor afinidad con los otros.	Acetilación de almidón	
<b>Transición interfacial</b>	Los componentes de transición deben tener afinidad en ambas fases de la mezcla y la tensión interfacial del componente de transición debe ser menor que la mezcla.	PLA/ABS/TCSP Ácido poliláctico (PLA), Acrilonitrilo– Butadieno– Estireno (ABS), y almidón de Tapioca y yuca en polvo (TCSP)	(Ramanjaneyulu et al., 2019)

Adaptado de Martínez Villadiego et al. (2022).

### 3.10 Mezclas a partir de poliésteres y almidón

A continuación, se presenta lo reportado en la literatura de mezclas PBS/almidón, relacionado con aquellos trabajos donde se haya estudiado el efecto del uso de compatibilizantes, especialmente modificadores de almidón en las mezclas mencionadas

En mezclas de succinato de polibutileno (PBS/TPS) haciendo uso de dos tipos de catalizadores de esterificación: ácido tartárico (TA) y anhídrido maleico (MA). El efecto del contenido del compatibilizador en las propiedades de la mezcla fue estudiado respecto a las propiedades de tracción, índice de fluidez (MFI) y microscopía de barrido electrónico (SEM). Los resultados mostraron que el ácido tartárico provocó un mejor efecto de compatibilización que el anhídrido maleico, aumentando la resistencia de las mezclas con TA en un 22% respecto a las mezclas con MA (Duc & Giang, 2021). Por su parte (Zeng et al., 2011) mezclaron succinato de polibutileno (PBS) con almidón termoplástico (TPS) para mejorar las propiedades mecánicas y reducir la absorción de agua de los plásticos a base de almidón. Con la finalidad de mejorar la miscibilidad entre TPS y PBS, primero se

sintetizó PBS reactivo (RPBS) con un grupo isocianato (-NCO) terminal y luego se mezcló con TPS. Las propiedades mecánicas del TPS mejoraron después de mezclarlo con RPBS, la resistencia a la tracción aumentó hasta 10 veces más que el TPS. Los resultados de SEM sugirieron que RPBS se distribuyó uniformemente en la matriz de TPS, y el tamaño de la fase de RPBS disminuyó con la reducción de la viscosidad intrínseca de RPBS. El estudio del ángulo de contacto indicó que la hidrofobicidad de la mezcla mejoró en gran medida TPS ya que aumento de 35.8° hasta un intervalo de 51.3- 74.3° esto atribuido a la mejora en la miscibilidad de la mezcla y la introducción de grupos isocianato.

Cabe mencionar que respecto a las mezclas poliéster/almidón modificado con agentes silano, se han encontrado pocos trabajos reportados en la literatura. A continuación, se presenta un trabajo reportado en la literatura de una mezcla PBAT/PHBV/almidón tratado con 3-glicidoxipropil trimetoxi silano. Los resultados obtenidos demostraron una mejora en la adhesión interfacial en la matriz y el almidón, una mejora del 91 y 82%, una mejora del 91 y 82% en la barrera al oxígeno y al vapor de agua y un ligero incremento del alargamiento a la ruptura 2% (Pal et al., 2023).

Debido a lo anterior se puede concluir que los componentes de los biocompuestos de PBS/ Almidón son inmiscibles y por ende incompatibles por ello se requiere compatibilizar, ya sea mediante la adición de un agente compatibilizante o por la modificación de uno de los componentes, de no llevar a cabo la compatibilización no habrá una buena adhesión interfacial lo que conllevaría a propiedades tanto mecánicas, térmicas y reológicas deficientes. Es por ello que en el presente proyecto de tesis se propuso la modificación del almidón mediante silanización con el fin de obtener mezclas con una mejor compatibilidad y mejores propiedades para su potencial aplicación como material de empaque.

#### **IV. HIPÓTESIS**

La funcionalización superficial del almidón con 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES), mediante silanización, permitirá incrementar la compatibilidad entre el succinato de polibutileno (PBS) y el almidón silanizado (PBS/TSS), favoreciendo una morfología más homogénea, con una mejor distribución y un menor tamaño de partícula, para impactar de manera sinérgica en las propiedades físicas, mecánicas, térmicas, reológicas y de biodegradación de los biocompuestos desarrollados.

## V. OBJETIVOS

### 5.1 Objetivo general

Desarrollar biocompuestos biodegradables de succinato de polibutileno/almidón silanizado (PBS/TSS) con mejor interacción interfacial polímero – almidón, a través de la modificación química del almidón.

### 5.2 Objetivos Específicos

- Modificación superficial de almidón por la técnica de silanización, utilizando 3-aminopropiltriétoxilano (APTES) como agente de modificación superficial.
- Determinar el grado de funcionalización sobre la estructura del almidón mediante el análisis por  $^1\text{H}$  NMR, FTIR, DSC, DRX y TGA.
- Relacionar la funcionalización del almidón con las propiedades físicas, mecánicas, térmicas y reológicas resultantes de los materiales compuestos.
- Evaluar la capacidad de desintegración de los materiales obtenidos bajo un sistema de composteo a nivel laboratorio.
- Analizar el efecto de la cristalinidad y la morfología sobre las propiedades mecánicas, reológicas y de biodegradación.



## VI. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta sección se especifican los materiales, métodos y técnicas de caracterización utilizadas para definir las propiedades físicas, térmicas, morfológicas, reológicas, mecánicas y de biodegradación de las mezclas. Se describe la modificación química del almidón mediante la incorporación de grupos silanos y la obtención de mezclas PBS/almidón mediante mezclado en fundido. En la Figura 5 se presenta de manera general la metodología seguida en este proyecto de tesis.

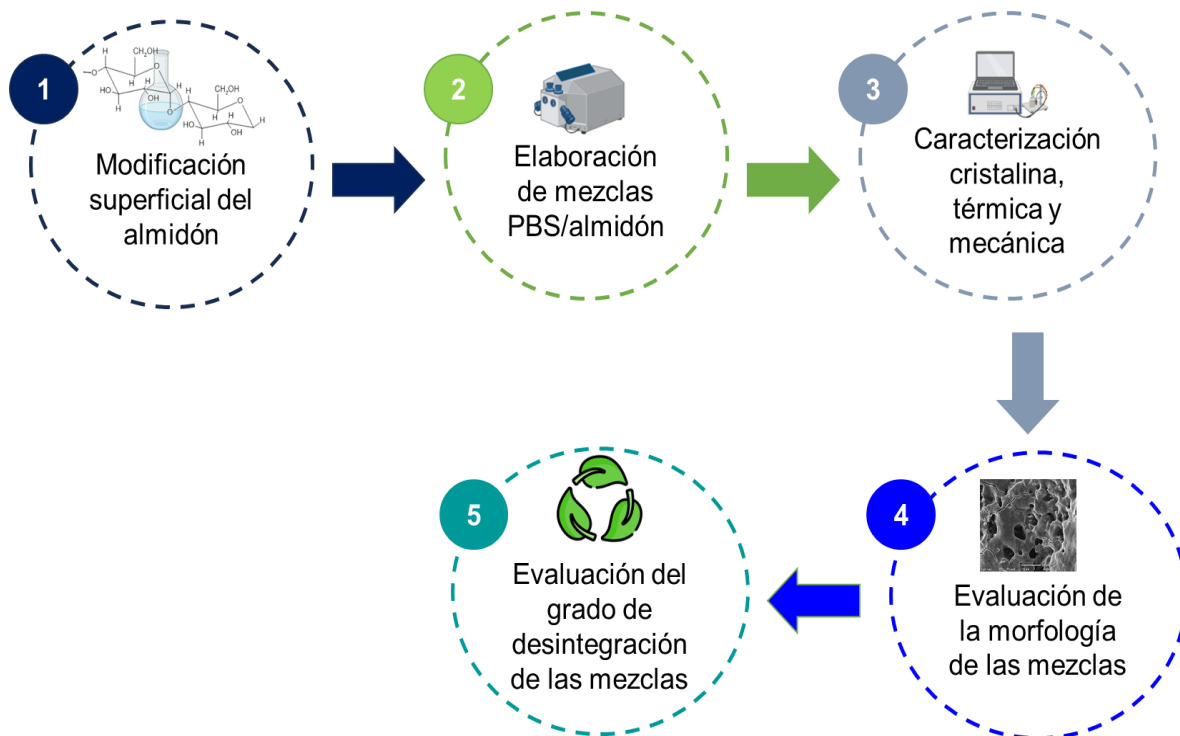


Figura 6. Metodología general del proyecto de tesis.

## 6.1 Materiales

Los materiales y reactivos empelados en la etapa experimental se describen en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Materiales y reactivos utilizados durante la parte experimental.

Reactivo	Descripción
Almidón de yuca	Industrias Ragar S.A. de C.V.
3-Aminopropiltrietoxisilano (APTES)	Sigma aldrich, 99 % de pureza
Ácido acético	Sigma aldrich, $\geq 99$ % de pureza
Etanol	Solución 96% V/V
Glicerol	Fremont, 99 % de pureza
Succinato de polibutiélno (PBS)	BioPBS, grado inyección

## 6.2 Modificación del almidón mediante silanización

La silanización superficial del almidón se llevó a cabo en un medio alcohólico utilizando 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) como agente de modificación; para ello, en un matraz balón de 5 L de capacidad, se agregaron 2.2 L de una solución etanol/agua en una relación 90/10 y se acidificó a pH 4.5 utilizando ácido acético. Una vez alcanzado el pH deseado, se agregaron a la solución 21 mL de APTES y 410 g de almidón y se agitó vigorosamente. La mezcla se sometió a reflujo por 8 h y posteriormente se filtró y lavó el almidón 3 veces con etanol en una centrifuga (Sorvall RC-6 Plus) a 12000 rpm para eliminar el APTES no injertado. El almidón se secó a 60 °C y 30 mm de Hg de presión hasta peso constante (aproximadamente 24 h) en una estufa (Blinder FD-23) (figura 6).

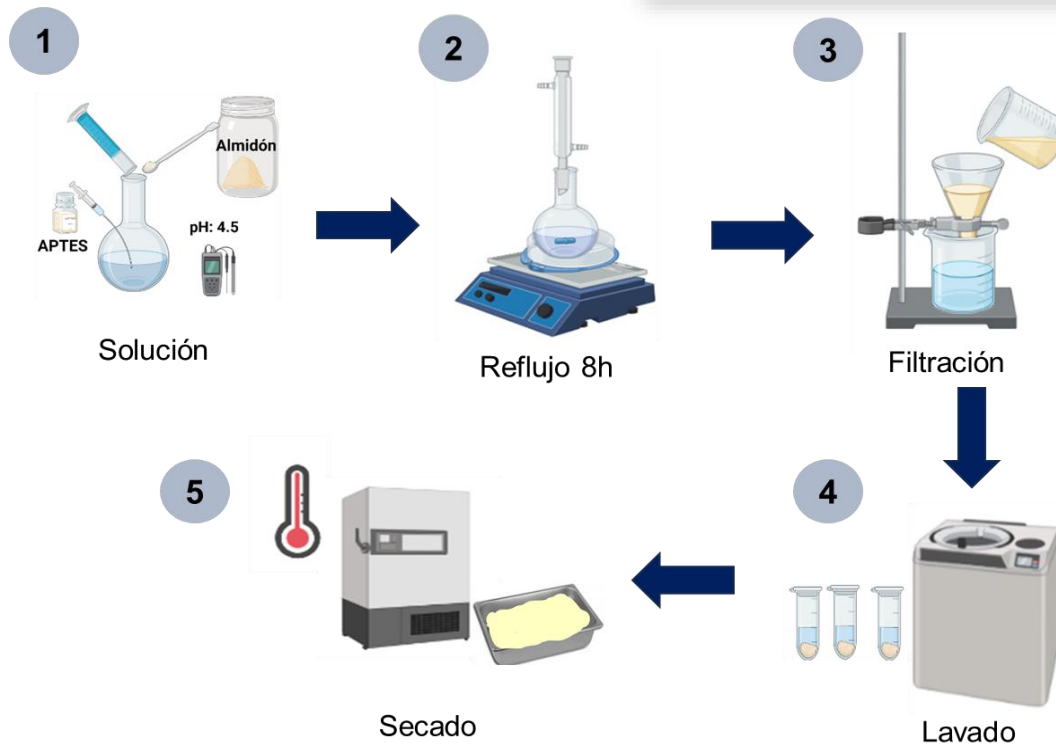


Figura 7. Procedimiento de la modificación superficial del almidón

### 6.3 Diseño de experimentos

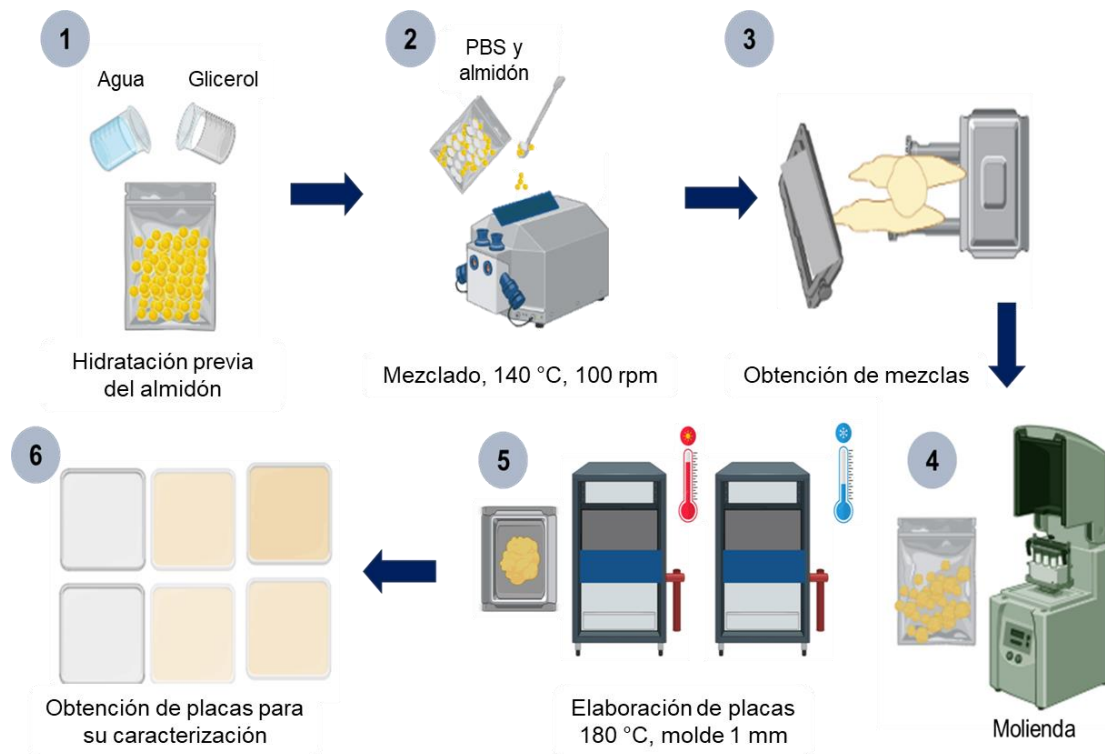
El diseño de experimentos empleado para obtener los biocompuestos a base de PBS y almidón se muestra en la Tabla 3. Con este diseño, se varió el tipo de almidón (nativo o silano) y la proporción del PBS (90, 70 y 50%). Las abreviaturas: CS hace referencia al almidón de yuca nativo, SS al almidón silano y una vez que se incorpora glicerol y agua como plastificantes durante el mezclado en fundido se da la formación de almidón termoplástico identificado como, TPS al almidón termoplástico sin modificar y TSS al almidón silano termoplástico.

**Tabla 3.** Diseño de experimentos de las mezclas de PBS y almidón.

Mezclas PBS/almidón		
PBS	TPS	PBS90/10TPS
		PBS70/30TPS
		PBS50/50TPS
TSS	TSS	PBS90/10TSS
		PBS70/30TSS
		PBS50/50TSS

#### 6.4 Obtención de mezclas PBS/almidón

Las mezclas PBS/almidón se obtuvieron en un equipo Plasticorder Intelli-Torque (Brabender, Estados Unidos), se usaron los rotores roller, bajo condiciones de mezclado de 140 °C, 100 rpm, durante 12 min. El PBS y el almidón se adicionaron en las proporciones mencionadas en la Tabla 1. Finalmente, se elaboraron placas de 1 mm de espesor en unas prensas hidráulicas (equipo PHI Q230H-X4A) para su caracterización bajo las condiciones de 180 °C a 10 ton y enfriadas a temperatura ambiente durante 25 min a 10 ton.



**Figura 8.** Metodología para la obtención de los biocompuestos PBS/almidón

## 6.5 Técnicas de caracterización

A continuación, se describen las técnicas de caracterización que se emplearon para el estudio de las mezclas.

### 6.5.1 Caracterización química

#### 6.5.2 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo marca THERMO SCIENTIFIC, acoplado a un ATR (Reflexión Total Atenuada). Las condiciones de análisis fueron 64 scans en un intervalo de longitud de onda de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente.

#### Resonancia Magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$ NMR)

Para la preparación de la muestra inicialmente se purificó el SS para extraer el APTES que no reaccionó mediante una extracción Soxhlet. Finalmente se preparó una solución de 10 mg de muestra en 1 ml de disolvente deuterado. Las muestras fueron analizadas en un equipo de RMN Bruker modelo Ascend TM 400. El grado de sustitución (DS) de silano en el almidón fue calculado mediante el espectro  $^1\text{H}$ -RMN aplicando la ecuación 1 (ec.1) (Hao et al., 2019) :

$$DS = \frac{I_{1.6-2.0}}{2(I_{\alpha-1,6} + I_{\alpha-1,4} + I_{r-e})} \quad (\text{ec.1})$$

Donde  $I_{1.6-2.0}$  es la integral de la señal de los grupos  $\text{CH}_2$  de APTES a 1.6-2.0 ppm, y  $I_{r-e}$ , correspondían a los extremos reductores de la cadena (señales de los extremos reductores  $\alpha$  y  $\beta$  a 5.12 y 4.05 ppm, respectivamente),  $I_{\alpha-1,4}$  e  $I_{\beta-1,6}$  eran las integrales de  $^1\text{H}$ -RMN de  $\alpha$ -(1  $\rightarrow$  4) y  $\beta$  internos. -(1 $\rightarrow$ 6) enlaces a 5.31 y 4.78 ppm, respectivamente.

### 6.5.3 Caracterización térmica

Análisis termogravimétrico (TGA): Mediante esta técnica se estudió la estabilidad térmica de los materiales. Evaluando la variación de la pérdida de peso de la muestra en función de la temperatura en una atmósfera controlada, permitiendo cuantificar dichas variaciones. Se empleó un TGA Q500 TA Instruments utilizando 5-10mg de muestra, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno en un intervalo de temperatura de 25 a 600 °C y hasta los 800 °C en atmósfera de oxígeno.

### 6.5.4 Caracterización para el análisis de la cristalinidad

Con la finalidad de evaluar la estructura y morfología cristalina, así como su comportamiento térmico de cristalización y adicionalmente el comportamiento de fusión, el PBS y las mezclas fueron analizadas mediante DRX, DSC y POM. A continuación, se describen estas técnicas:

#### Difracción de rayos X (DRX)

Este análisis se basa en hacer incidir un haz de rayos X a diferentes ángulos sobre una muestra, con esta técnica es posible estudiar polímeros semicristalinos. El equipo que se utilizó fue un difractómetro de Rayos X marca BRUCKER modelo D8 Advance Eco, el análisis se realizó en un intervalo de 5° a 80° en 2θ con una intensidad de 25 mA y un voltaje de 40 kV. El grado de cristalinidad ( $X_c$ -DRX) fue determinado a partir de la ecuación (2):

$$X_c - DRX = \frac{\text{Área cristalina}}{\text{Área amorfa} + \text{Área cristalina}} \times 100\% \quad (2)$$

### Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las mezclas fueron evaluadas térmicamente mediante un proceso de calentamiento-enfriamiento-calentamiento. La velocidad de calentamiento y enfriamiento fue de 10 °C/min desde -50 hasta 200 °C. El equipo que se usó fue un DSC Discovery series. Mediante esta técnica se obtuvieron parámetros como la temperatura de cristalización ( $T_c$ ), entalpia de cristalización ( $\Delta H_c$ ), temperatura de fusión ( $T_m$ ), entalpia de fusión ( $\Delta H_m$ ), la temperatura de cristalización en frío ( $T_{cc}$ ) y el grado de cristalinidad ( $X_c$ -DSC) calculado a partir de la siguiente ecuación (3):

$$X_c - DSC = \frac{\Delta H_m}{\omega \times \Delta H^{\circ}_m} \times 100\% \quad (3)$$

Donde  $\Delta H_m$  es la entalpia de fusión de las diferentes muestras,  $\Delta H^{\circ}_m$  es la entalpia de fusión del PBS 100% cristalino, que es 110.3 J/g (entalpia de fusión teórica) y  $\omega$  es la fracción en peso de PBS en las mezclas.

### Microscopía óptica de luz polarizada (POM)

El PBS y las mezclas fueron analizadas en un microscopio de luz polarizada Olympus BX53 adaptado a un sistema de exposición fotográfica QIMAGING y una platina de calentamiento METTLER TOLEDO FP82HT donde las muestras fueron analizadas bajo condiciones no isotérmicas durante un ciclo de enfriamiento de 150 °C a 55 °C a una velocidad de 10°C/min.

## **6.5.5 Caracterización morfológica**

### Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de las mezclas se evaluó por microscopía electrónica de barrido (SEM). Con la finalidad de extraer la fase de almidón, se realizó un corte criogénico a cada muestra para ser sometidas a un tratamiento ácido, el cual consistió en sumergir las fracturas en una solución de HCl al 2 M durante 6 h. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido TOPCON SM-510 para observar las muestras sin

y con tratamiento ácido. Las muestras se recubrieron con oro para otorgar propiedades conductoras y se colocaron en una cinta de cobre doble cara. El voltaje utilizado fue de 15 kV y se evaluó a 1500x y 2000x para CS y SS mientras que para PBS y las mezclas 1500x, 1000x, 500x y 200x magnificaciones.

#### **6.5.6 Caracterización Reológica**

La determinación de las curvas de viscosidad y de flujo se llevó a cabo en un reómetro capilar de marca Goettfert modelo Rheograph 25 con un dado con una relación L/D de 30:1 y un pistón de 15 mm de diámetro. La temperatura de prueba fue de 180 °C. Las reometrías capilares se llevaron a cabo en dos intervalos de velocidad de corte, el primero de 10000 a 6000 y el segundo de 4000 a 250 s<sup>-1</sup>.

#### **6.5.7 Ensayos de tensión-deformación (módulo de Young, resistencia a la tensión)**

Para medir las propiedades mecánicas se obtuvieron probetas del tipo 4, las cuales se acondicionaron durante 72 h en un ambiente a 23 °C ± 2, con una humedad relativa de 50 % ± 5. Las propiedades mecánicas como el módulo de Young y la fuerza a la tensión fueron evaluados mediante un ensayo de tensión-deformación en una máquina universal (modelo 43, MTS Advantage™) a una velocidad de cruceta de 5 mm/min, con una celda de carga de 100 Lb según la norma ASTM D-638.

#### **6.3.1 Evaluación de la capacidad de desintegración de los materiales desarrollados en un sistema de compostaje a nivel laboratorio bajo la norma ISO 20200**

La evaluación de la capacidad de degradación mediante un proceso de desintegración de los materiales bajo un sistema de compostaje se desarrolló aplicando el procedimiento descrito en la norma ISO 20200 (figura 8). Para ello, se cortaron segmentos de las películas obtenidas con dimensiones de 2 x 2 cm. Se preparó la mezcla de composta con los componentes y las proporciones detalladas en la Tabla 4. Las piezas de las películas fueron mezcladas con el material de



composta, posteriormente se llevó a cabo la maduración de la composta en un sistema de biorreactores. La evaluación de la capacidad de desintegración del material durante la maduración de la composta en el sistema se desarrolló durante un periodo de 3 meses a una temperatura de 58 °C. Durante el desarrollo de la prueba se efectuaron inspecciones diarias para el pesaje de los biorreactores y mantener la humedad del sistema, además se realizaron inspecciones visuales a intervalos de 30 días. Concluido el proceso de compostaje, se determinó la capacidad de desintegración del material evaluado mediante un tratamiento de tamizaje utilizando tamices de una apertura de malla de 2 mm, empleando la ecuación (4).

$$D = \frac{m_i - m_r}{m_i} \times 100 \quad (4)$$

Donde  $m_i$  es la masa inicial de las muestras y  $m_r$  es la masa de los residuos de la muestra después de la prueba.

**Tabla 4.** Componentes de la mezcla de composta.

Material	Proporción (%)
Aserrín	40
Alimento para conejo	30
Composta madura	10
Almidón de maíz	10
Sacarosa	5
Aceite comestible	4
Urea	1
<b>Total</b>	<b>100%</b>



Figura 9. Metodología de la evaluación del grado de desintegración bajo la norma ISO 20200.

### 6.5.8 Análisis estadístico

Los resultados fueron evaluados usando un análisis de varianza (ANOVA) en una sola vía con un nivel de significancia del 5%. Se utilizó la prueba Tukey y el software OriginPro versión 8.5.

## VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

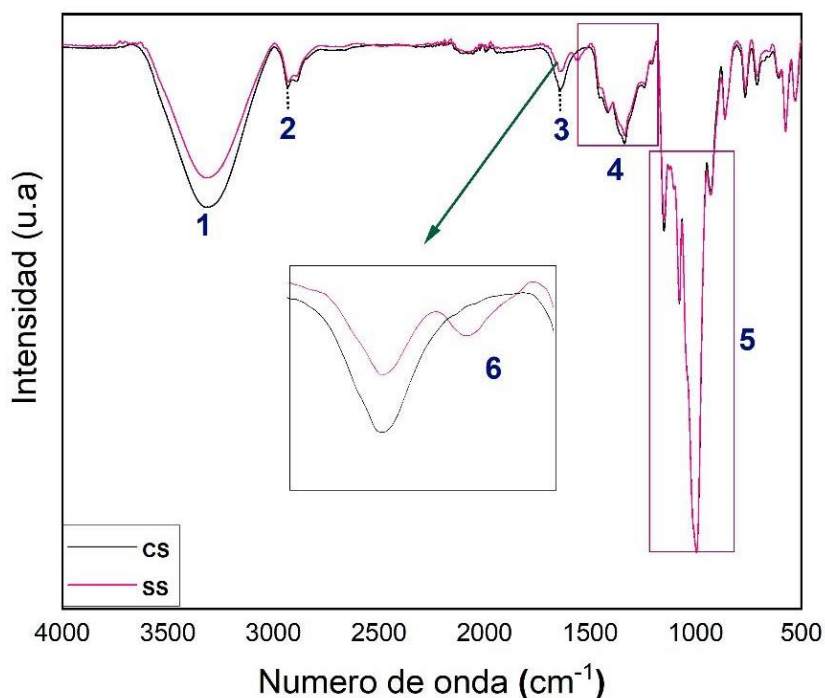
### 7.1 Evaluación de la modificación por silanización del almidón de yuca

Una vez modificado el almidón por silanización, se realizó la caracterización y análisis por FTIR, RMN, DRX, SEM, DSC y TGA del almidón silanizado (SS) y su comparación con el almidón nativo (CS). Los resultados se discuten a continuación:

#### 7.1.1 FTIR del almidón modificado

Una vez modificado el almidón de yuca (CS) por silanización, este se caracterizó mediante FTIR con la finalidad de detectar las señales características de la incorporación de los grupos silano (-Si) y el grupo terminal amina (-NH<sub>2</sub>) a la estructura del almidón. Tanto el almidón nativo (CS) como el modificado (SS) (Figura 9) presentan una banda en el intervalo de 3600–3000 cm<sup>-1</sup> (1), atribuida a la vibración de estiramiento de los grupos hidroxilo (OH) del almidón, así mismo el CS presentó una banda a 2931 cm<sup>-1</sup> correspondiente al estiramiento —CH<sub>2</sub> (2) (Luo et al., 2009). La vibración en modo flexión de los enlaces de H<sub>2</sub>O debido a la interacción de hidrógeno entre el agua y los grupos hidroxilo del almidón se pudo observar a 1639 cm<sup>-1</sup> (3) (Lomelí-Ramírez et al., 2014). También se observaron las bandas a 1423, 1326, 1244 y 1203 cm<sup>-1</sup> (4), respectivas a la flexión de los grupos C-H en el almidón. En la región de la huella dactilar del almidón se observaron cinco bandas características propias del estiramiento de C-O del grupo C-O-H a 1146 y 1076 cm<sup>-1</sup>, mientras que la banda a 999 cm<sup>-1</sup> refiere al estiramiento del C-O de los grupos C-O-C en el anillo de glucosa, a 930 cm<sup>-1</sup> se atribuye a la vibración del enlace glicosídico α-(1,4) y 858 cm<sup>-1</sup> a las flexiones C-H y CH<sub>2</sub> (5). Un nuevo pico a 1560 cm<sup>-1</sup> (6) se observó en SS, como resultado de la vibración de flexión de tijera amino (—NH<sub>2</sub>), lo que indicó que los grupos funcionales del APTES se introdujeron con éxito en las cadenas del almidón. Esta banda también fue reportada por Hao et al., (2019) al funcionalizar superficialmente nanocristales de almidón (SNC) con APTES. Khanjanzadeh et al., (2018) llevó a cabo la sustitución de grupos

hidroxilo en nanofibrillas de celulosa (CNF) con este mismo agente de modificación para posteriormente adicionarlas como refuerzo al almidón de yuca. quienes también reportaron la aparición de la banda anteriormente mencionada, por lo que se podría considerar la banda a  $1560\text{ cm}^{-1}$ , característica de la silanización del almidón y su funcionalización.



**Figura 10.** Espectros de FTIR de CS y SS.

### 7.1.2 Resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$ -RMN)

Para confirmar la modificación de almidón, se analizó químicamente mediante  $^1\text{H}$ -NMR. Los espectros del CS y SS se presentan en la Figura 10. Ambos almidones presentaron un pico a 2.5 ppm que se atribuye al protón del DMSO- $d_6$  utilizado como disolvente y un pico intenso a 3.3 ppm asociado al agua presente en el disolvente. Los desplazamientos químicos en posición 5.48, 5.39 y 4.56 corresponden a los protones de los grupos hidroxilo del carbono 3, 2 y 6, respectivamente para el almidón sin modificar. Después de la modificación del almidón por silanización el nuevo cambio químico alrededor de 1.6 -2.0 ppm

(punto azul), se originó a partir de los protones de silano metileno. Se empleó  $^1\text{H}$ -RMN para determinar el grado de sustitución (DS) de silano en el almidón, el DS se calculó de acuerdo con la ecuación 1 obteniéndose un grado de sustitución de 0.08%.

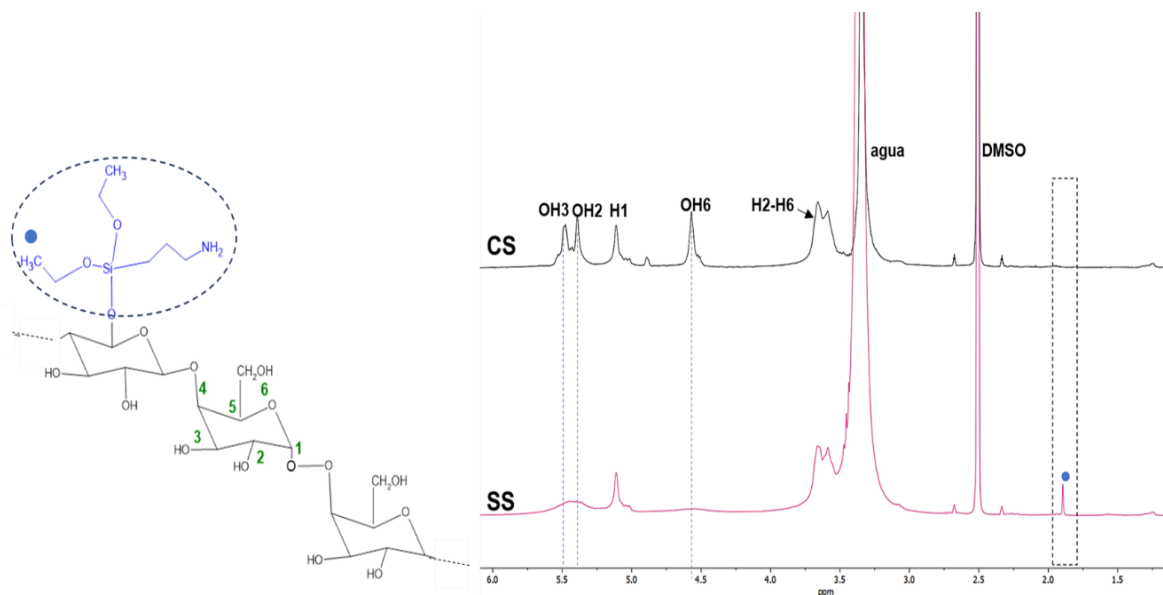


Figura 11. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN de CS y SS.

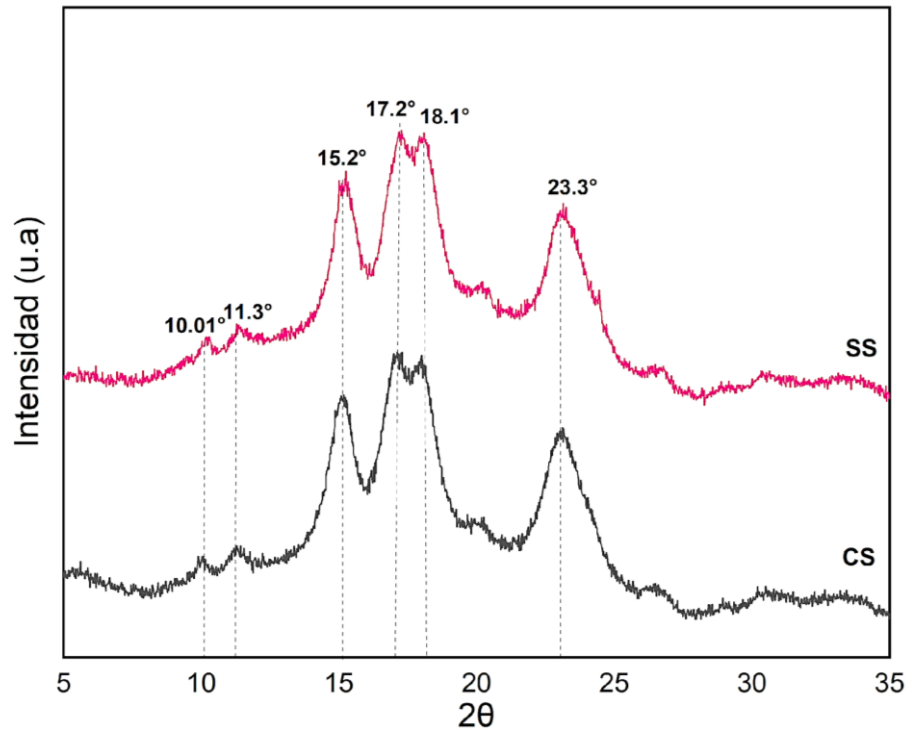
### 7.1.3 Difracción de rayos X (DRX)

Para evaluar el efecto de la modificación mediante silanización en la estructura cristalina del almidón se utilizó la técnica DRX. En la Figura 11, se observan los difractogramas del CS y SS, en donde ambos exhibieron el patrón de rayos X característico tipo C (combinación entre el tipo A y B). Los picos que se atribuyen al patrón tipo A en CS y SS se encuentran en  $2\theta = 11.3, 15.2, 17.2$  y  $18.1^\circ$ , mientras que al tipo B en  $2\theta$  a  $10.01$  y  $23.3^\circ$  (Pozo et al., 2018). De acuerdo con los difractogramas no se notó una diferencia en los planos cristalinos de los gránulos de SS con respecto a CS, ya que no hubo aparición, desaparición o desplazamiento de picos por lo que se sugiere que la modificación se llevó a cabo principalmente en la superficie granular, preferentemente en las regiones amorfas.

En otros agentes de modificación del almidón como el 3-aminopropilmetoxisilano (APMS) y hexadeciltrimetoxisilano (HDS) también se

ha reportado que no presentan afectación en el patrón de cristalinidad, este comportamiento es característico de los agentes de acoplamiento de silano ya que debido a la estructura cristalina característica y los enlaces de hidrógeno inter e intramolecular del almidón, dificulta el paso de agente de modificación al interior del gránulo, haciendo que los grupos silanos se injerten en la superficie del gránulo de almidón (Wei et al., 2016a; Yang et al., 2023).

Por otro lado, la cristalinidad del CS fue de  $39.8\% \pm 0.51$  y después de la modificación la cristalinidad disminuye levemente a un porcentaje de  $34.5\% \pm 0.73$ , lo que sugiere que la silanización ocasiona un ligero cambio en la organización estructural del almidón debido a las características del APTES y al proceso al que fue sometido el almidón durante la modificación (Herlina et al., 2022). Por lo que, se puede concluir que la silanización del almidón en solución no altera el patrón cristalino del almidón, no obstante, el porcentaje de cristalinidad disminuye ligeramente debido a la incorporación de los grupos del APTES entre las cadenas del almidón, afectando los enlaces intra e intermoleculares del mismo.



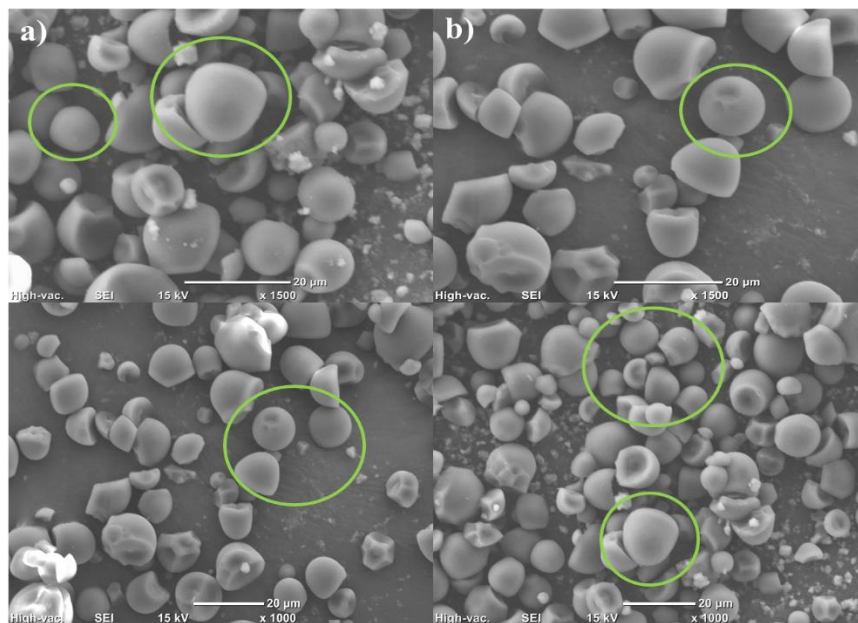
**Figura 12.** Difractogramas de rayos X del CS y SS.

#### 7.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se evaluó la morfología del almidón por medio de SEM para determinar la forma y tamaño de los gránulos del almidón después de la modificación superficial. Las micrografías SEM del CS y CS se muestran en la Figura 12 a una magnificación de 1000 y 1500 X. CS y SS (figura 12a) presentaron una morfología ovalada, truncada o redondeada y una superficie lisa con un tamaño de gránulo entre 4.1- 16.4  $\mu\text{m}$  y un tamaño promedio de 10.7  $\mu\text{m}$ , lo cual corresponde a lo reportado para el CS en la literatura (Akonor et al., 2023; Medina & Salas, 2008). De acuerdo con los resultados de DRX, se esperaba confirmar que la morfología de los gránulos de SS no fue afectada debido a la modificación, lo que se puede constatar en las imágenes de SEM.

Yang et al., (2023) reportaron que al modificar almidón de yuca con 3-aminopropil trimetoxisilano (APMS), no hubo cambios significativos en la morfología del gránulo de almidón, guardando similitud con los resultados

obtenidos de SEM en el presente trabajo. Cabe mencionar que las condiciones de modificación a las que fue sometido el almidón, como es el tiempo de reacción, la concentración de reactivo y la temperatura tampoco afectaron la morfología granular. Se ha reportado que la modificación por solución con algunos tipos de agentes reactantes, a bajas condiciones (temperatura ambiente y tiempos menores a 12 h), la modificación se realiza preferentemente en la periferia del gránulo del almidón, en donde el reactante no alcanza a ingresar al interior del mismo, por lo que no se observan cambios en la forma y tamaño del mismo (Salgado-Delgado, 2022), sin embargo, para algunos otros agentes reactantes se pueden observar pliegues, poros o ligeras deformaciones en el gránulo, pero en el caso de la silanización no fue posible observar ningún cambio (Shaikh et al., 2019).

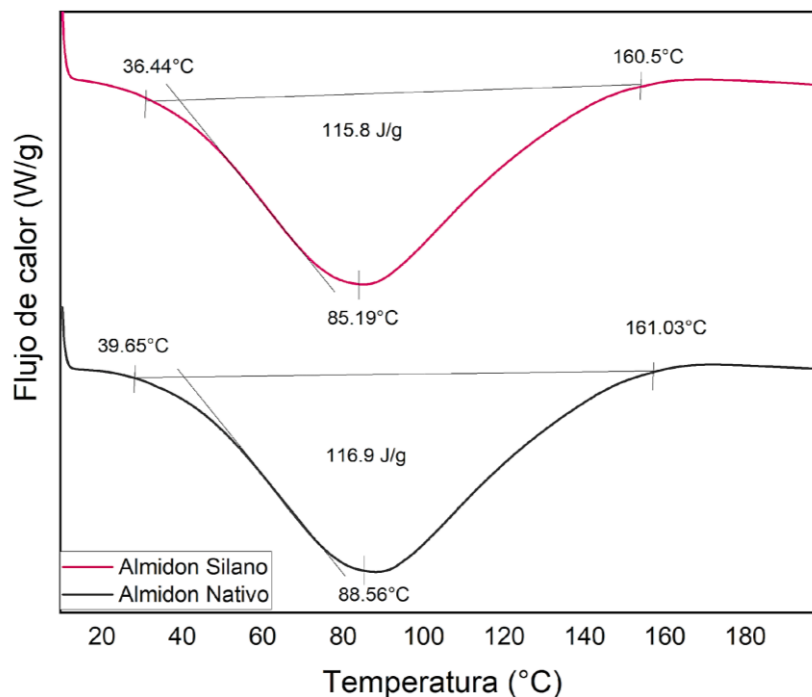


**Figura 13.** Micrografías de SEM de (a) CS (columna izquierda) y (b) SS (columna derecha) a 1000 y 1500 X.



### 7.1.5 Calorimetría diferencial de barrido modulado (MDSC) del almidón de yuca nativo y almidón silano

La Figura 13 muestra las curvas de DSC obtenidas para CS y SS. En ambas muestras se presenta un único pico endotérmico que identifica el proceso de gelatinización del almidón. Se presentó un ligero cambio respecto a la temperatura de gelatinización del SS (85.19 °C) respecto al CS (88.56 °C), lo que sugiere que la modificación por silanización altera la gelatinización del almidón.



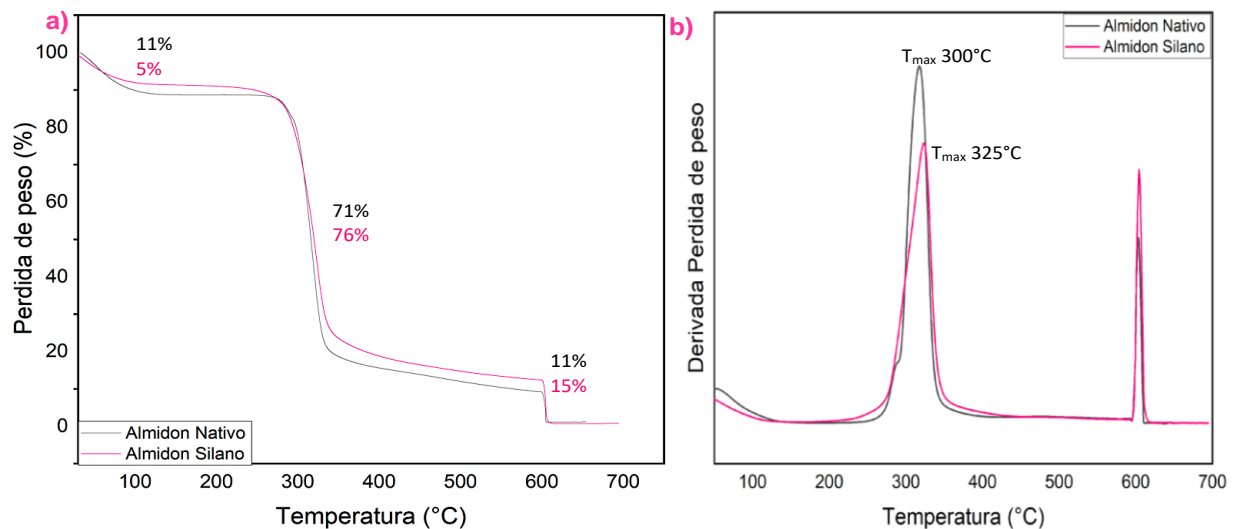
**Figura 14.** Termogramas de DSC de almidón nativo y almidón silano.

### 7.1.6 Análisis termogravimétrico (TGA) del almidón nativo y silano

El análisis termogravimétrico permite conocer la estabilidad térmica de un material mediante la exposición a un incremento de temperatura y así determinar su degradación térmica (Silaket et al., 2014). Area et al., (2019) menciona que la degradación de almidón se presenta en tres etapas principalmente. La primera, a una temperatura entre 50–272 °C, que se asocia

con la evaporación del agua y los componentes más volátiles de las muestras. La segunda, desde los 272 °C hasta aproximadamente 400 °C, se atribuye a la degradación del almidón debido a la deshidratación molecular para formar principalmente levoglucosanos. El tercer evento se presenta a una temperatura cerca de 600 °C, se relaciona a los valores del porcentaje de residuos después de introducir oxígeno.

Los termogramas de TGA se muestran en la Figura 14a. En ambos almidones se observaron las tres etapas típicas de descomposición térmica del polisacárido, las cuales fueron descritas previamente. En la primera etapa de degradación se observa que la pérdida de peso del SS fue menor (5%) respecto al CS (11%), sugiriendo la evaporación de una menor cantidad de agua, lo cual puede estar asociado al carácter hidrofóbico que le confiere la modificación al almidón mostrando así un menor contenido de componentes volátiles en SS. Por otro lado, en la Figura 14b correspondiente a las curvas de la derivada de pérdida de peso (DTG), hubo un incremento de 25 °C en la temperatura de degradación máxima ( $T_{max}$ ) después de la modificación, mostrando que la silanización incrementa la estabilidad del almidón.



**Figura 15.** Termograma TGA y derivada de pérdida de peso de almidón nativo y almidón modificado.

Este comportamiento también fue discutido por Robles et al. (2018) en nano fibras de celulosa modificadas con 3-aminopropiltriétoxilano, donde la incorporación de grupos silano favoreció la descomposición a temperaturas más altas. De acuerdo con los resultados antes mencionados se concluye que la modificación por silanización, mejora el comportamiento térmico del almidón.

## 7.2 Estudio y análisis de mezclas PBS/almidón

Se elaboraron mezclas PBS/TSS (almidón termoplástico silano) a diferentes proporciones de TSS (10, 30 y 50%). Se evaluó el efecto de la modificación en la compatibilización de las mezclas y su influencia sobre las propiedades fisicoquímicas, reológicas, mecánicas y de biodegradación. Además, se realizaron mezclas PBS/TPS (almidón termoplástico) para su comparación. A continuación, se presentan los resultados:

### 7.2.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de mezclas PBS/Almidón

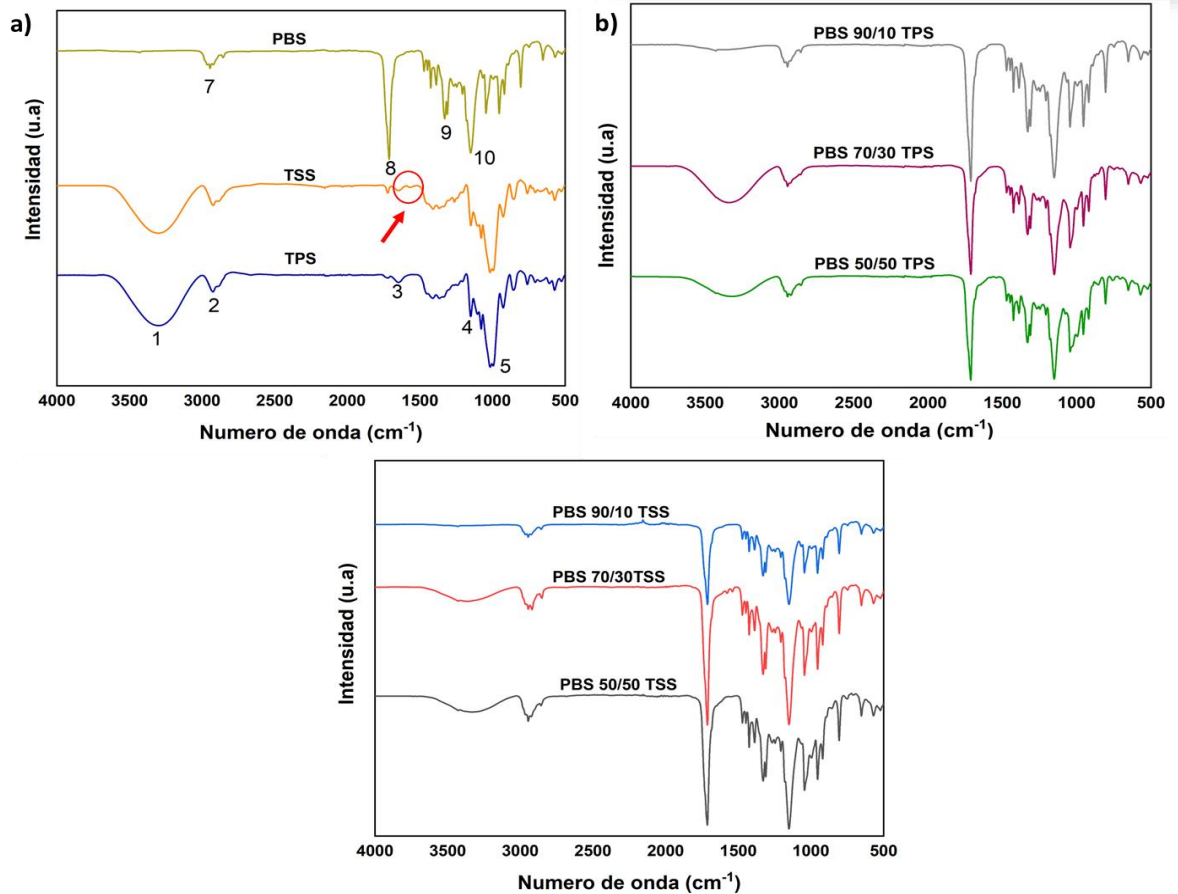
En la Figura 15 se muestran los espectros de FTIR correspondientes al TPS, TSS, PBS, así como de las mezclas PBS/almidón. Tanto el TPS como el TSS presentan una banda característica en el intervalo de  $3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  (1) atribuida a los grupos hidroxilo del almidón (-OH), una banda a  $2947 \text{ cm}^{-1}$  (2) que corresponden al estiramiento del grupo metileno (-CH<sub>2</sub>), otra a  $1651 \text{ cm}^{-1}$  (3) asociada al agua presente en el almidón (Luo et al., 2009) y las bandas a  $920, 1022$  y  $1148 \text{ cm}^{-1}$  (5 y 6) propias de los estiramientos de los C-O de los grupos funcionales presentes en el almidón y glicerol (Mendes et al., 2016). Así mismo el TSS presenta la banda a  $1560 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo amino (-NH<sub>2</sub>) así como las bandas características del almidón.

Por otro lado, en el espectro de FTIR del PBS (figura 15a) se observan las bandas a  $2950$  y  $1332 \text{ cm}^{-1}$  (7 y 9, respectivamente) asignadas a las vibraciones de los grupos -CH<sub>2</sub> en la cadena principal del PBS (Phua et al., 2013). La banda en la región de  $1710-1713 \text{ cm}^{-1}$  (8) es atribuida a las vibraciones de

estiramiento C=O de los grupos éster del PBS mientras que en el intervalo de 1144–1264  $\text{cm}^{-1}$  (10) corresponde al estiramiento del grupo –C–O–C– en los enlaces éster del PBS (Phua et al., 2011).

Las mezclas PBS/TPS y PBS/TSS (Figura 15b y 15c) exhiben las bandas características del PBS y del TPS o TSS. La banda 1 que corresponde a los grupos -OH del almidón se encuentra con mayor intensidad en las mezclas 50/50 y 70/30 que en las de 90/10 debido a la baja proporción de almidón en estas últimas, mientras que, la banda a 1560  $\text{cm}^{-1}$  del grupo amina, no fue posible detectarla debido a que la intensidad de la banda del PBS a 1714  $\text{cm}^{-1}$  opaca la señal.

De acuerdo con los resultados de FTIR, no se evidenciaron interacciones químicas entre los componentes, esto debido a que no se encontró la aparición o desaparición de las bandas por efecto de la mezcla de PBS/TPS y PBS/TSS. Adicionalmente la intensidad dada por las señales del PBS pudieron haber opacado algunas bandas. En los espectros se observaron algunas bandas características del PBS y del almidón en todas las mezclas, con ligeras variaciones en la señal de los grupos OH dependiendo de la proporción del almidón. Lo anterior sugiere que las interacciones entre el PBS y el almidón fueron del tipo físico.



**Figura 16.** Espectro de FTIR de TPS, TSS, PBS y mezclas PBS/almidón.

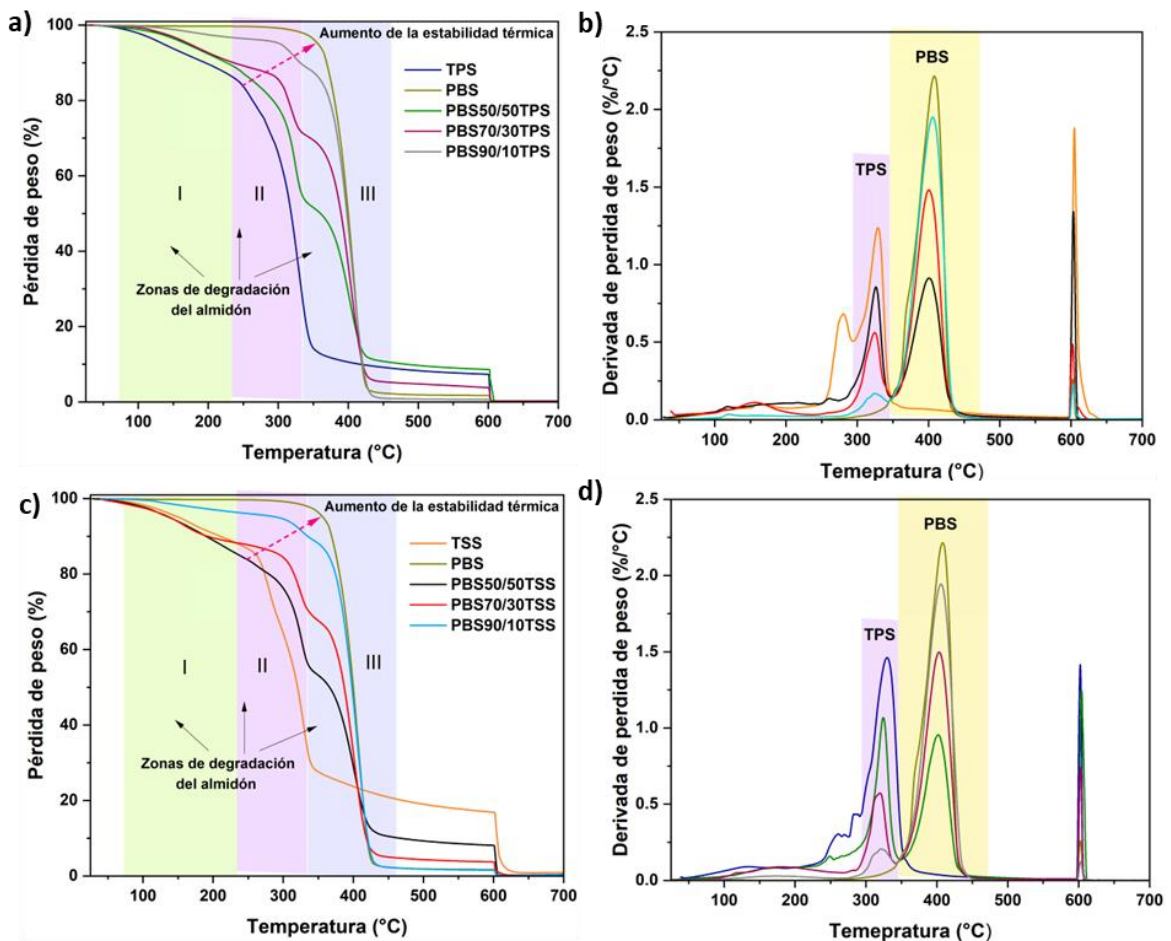
### 7.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA) de mezclas PBS/almidón

#### *TGA de los componentes de las mezclas*

La estabilidad térmica del TPS, TSS, PBS y mezclas PBS/almidón se analizó mediante TGA, y los resultados se presentan en la Figura 16 y la Tabla 4. El PBS mostró una degradación principal a 408 °C con una pérdida de peso del 97.33%. TPS y TSS exhibieron tres etapas de pérdidas de peso características de los polisacáridos como se resalta en las Figuras 16 a y c. La primera ocurrió a una temperatura de 40-100 °C, atribuida a la evaporación de agua (zona I); la segunda entre 100-272 °C, relacionada con la fase rica en glicerol (zona II); y la tercera (zona III), por encima de 300 °C asociada con la degradación del

almidón por deshidratación molecular para formar principalmente levoglucosanos (Area et al., 2019).

El TSS presentó una pérdida de peso menor (39.06%) que TPS durante el evento relacionado con la degradación del almidón, así mismo un aumento en el porcentaje residual (17.24%) que se debe a  $\text{SiO}_2$  generado por la descomposición del agente de modificación, concordando con los resultados TGA obtenidos de la modificación del almidón (sección 7.1.6), donde la silanización del almidón aumenta la estabilidad térmica debido a una mayor interacción entre el almidón y el APTES (Khanjanzadeh et al., 2018), lo que se espera favorezca el comportamiento térmico de las mezclas con TSS.



**Figura 17.** a) TGA de PBS/TPS, b) DTG de PBS/TPS, c) TGA de PBS/TSS y d) DTG de PBS/TSS.

### *Efecto del tipo de almidón en las mezclas*

La descomposición térmica de las mezclas mostró tres eventos de degradación. El primer evento, relacionado con la pérdida de volátiles (agua y glicerol) contenidos en las mezclas a una temperatura entre 40 a 272 °C; el segundo evento atribuido a la degradación térmica del almidón que inició alrededor de los 300 °C; y el último evento por encima de los 400 °C asociado a la degradación principal de PBS (Li et al., 2013). En las Figuras 16 a y c, se observó un desplazamiento hacia mayores temperaturas en las mezclas en relación con TSS o TPS, lo que indica un aumento en la estabilidad térmica dada por el PBS.

En la Tabla 4 se presentan los valores de temperatura y pérdida de peso. A un contenido de almidón menor al 50%, el tipo de almidón influye en la temperatura de degradación térmica, en donde PBS70/30TSS y PBS90/10TSS incrementaron 7 y 4 °C, respectivamente, con referente a su contraparte (TPS) y al 50% de almidón el porcentaje de pérdida de peso es menor cuando la mezcla contiene TSS (29.58%) con relación al TPS (37.75%).

Si bien el comportamiento térmico de las mezclas PBS/TSS no fue superior a la estabilidad térmica del PBS, tampoco se encontró por debajo del almidón, como resultado de la interacción entre el PBS y almidón durante el mezclado en fundido, provocando que el almidón quedará embebido en la matriz del PBS y así reducir la exposición del almidón a una descomposición térmica más rápida. Este comportamiento es contrario a lo reportado por Zhang et al., (2007), quienes encontraron que la degradación térmica de las mezclas de PBS con PPC (carbonato de polipropileno) disminuyó drásticamente con respecto a ambos componentes.

**Tabla 5.** Temperatura y degradación máxima de los componentes (PBS, TPS y TSS) y sus mezclas.

Eventos de descomposición		PBS	TPS	TSS	50/50		70/30		90/10	
					PBS/TPS	PBS/TSS	PBS/TPS	PBS/TSS	PBS/TPS	PBS/TSS
Degradación máxima con relación al almidón	T	-	329.20	330	325.36	326.28	317.90	324.43	320	324
	P	-	58.28	39.06	37.75	29.58	18.62	19.99	8.15	7.34
Degradación máxima con relación al PBS	T	408	-	-	400.25	401.33	403.17	402.41	406	405
	P	97.33	-	-	40.18	41.92	64.53	61.93	87.53	86.55
Residual	T	602	600	602	603	603	602	602	602	602
	P	1.39	10.68	17.24	8.28	8.02	3.65	3.48	0.61	1.21

T: temperatura (°C)

P: porcentaje de peso perdido (%)

### *Efecto del contenido de almidón*

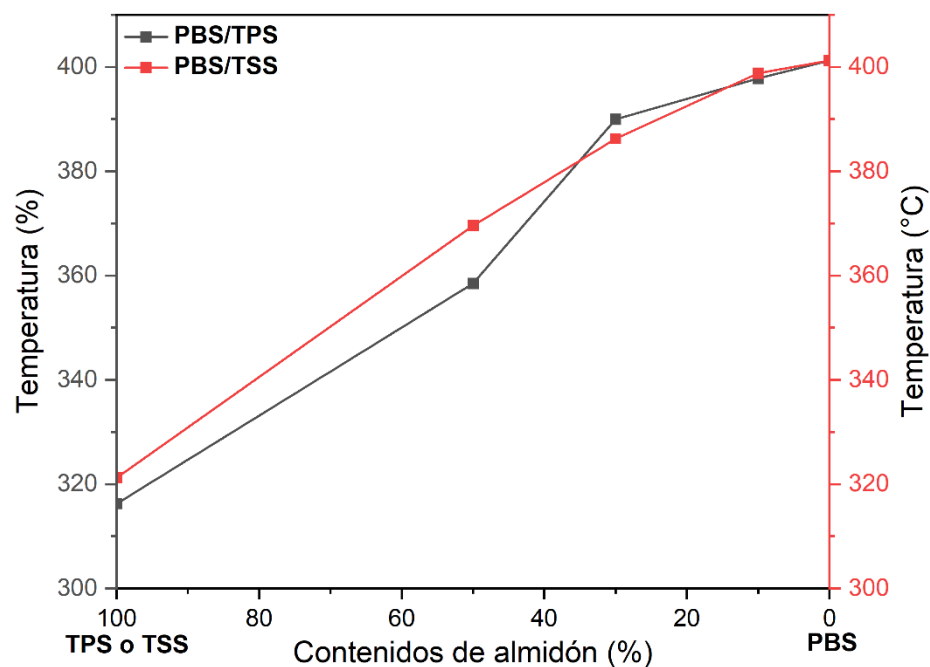
Para determinar el efecto del contenido de almidón sobre la estabilidad térmica de las mezclas, se evaluó la derivada principal de la pérdida de peso de acuerdo a las Figuras 7c y d. Un primer pico se encontró a aproximadamente 300 °C que corresponde al TPS o TSS y el otro a 408 °C al PBS (figuras 16c y 16d), en donde cada pico disminuyó o aumentó su intensidad en proporción a la composición de la mezcla; por ejemplo, el pico a 300 °C disminuyó de forma proporcional a la reducción del contenido de almidón, mientras que, para el segundo pico, hubo un aumento conforme al contenido de PBS. En el caso del PBS, el contenido de almidón no provocó cambios en su temperatura de degradación máxima, pero el porcentaje de pérdida de peso, varió en relación a la proporción del poliéster en la mezcla.

En la Figura 17, se graficó la temperatura de descomposición o degradación a una pérdida de peso del 50% ( $T_{50\%}$ ) respecto al contenido de almidón. Un contenido mayor de PBS favorece la estabilidad térmica total de las mezclas ya



que la temperatura de descomposición incrementó en un 69.36% con respecto al almidón. El comportamiento de la temperatura fue: 318.74°C (TSS)>364°C (PBS50/50TSS)>388.1°C(PBS70/30TSS)>398°C(PBS90/10TS), observándose una tendencia lineal de incremento.

La estabilidad térmica de las mezclas PBS/almidón, permiten concluir que la silanización del almidón y la incorporación de un polímero con mayor estabilidad térmica, influyen de manera favorable en el comportamiento de descomposición térmica del almidón. La estabilidad de las mezclas tuvo un comportamiento intermedio entre los componentes. Las mezclas con TSS exhibieron un mejor desempeño en la descomposición térmica, lo que permite inferir una mejor interacción entre los componentes.



**Figura 18.** Comportamiento de la temperatura de degradación térmica al 50 % de pérdida de peso.

### 7.2.2 Estudio de la cristalinidad de las mezclas PBS/TPS

La microestructura y arreglos cristalinos pueden influir en las propiedades mecánicas y de biodegradación de las mezclas, por lo que se estudió el efecto de la adición de TPS sobre el comportamiento cristalino del PBS en las mezclas PBS/almidón mediante difracción de rayos X (DRX), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía óptica de luz polarizada (POM).

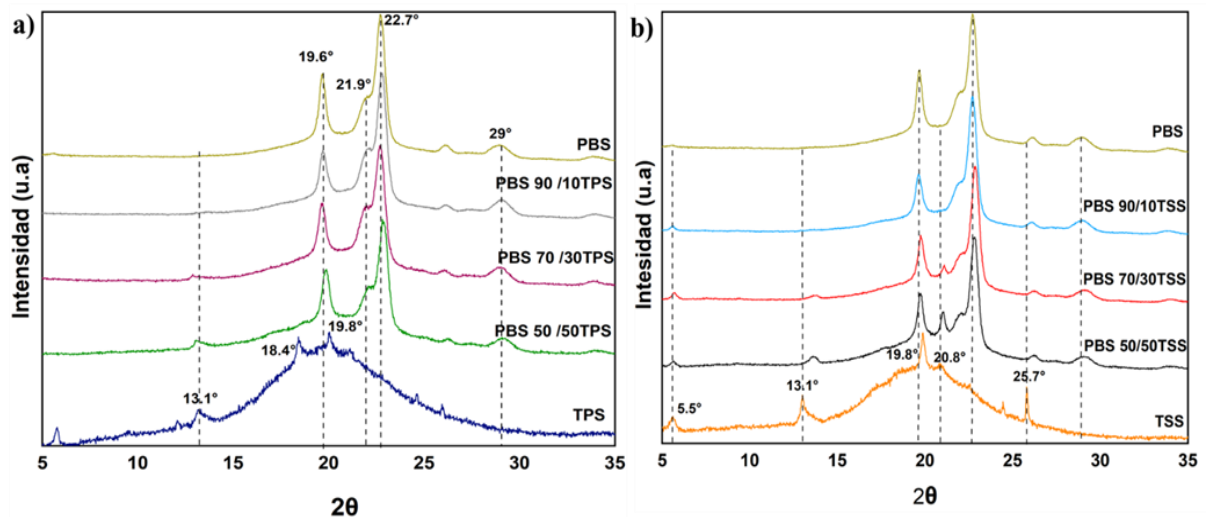
#### *Difracción de rayos X (DRX) de mezclas PBS/almidón*

El patrón de difracción de rayos X de PBS, TPS y TSS se presenta en la Figura 18. El PBS mostró picos definidos e intensos en  $2\theta$  a  $19.6^\circ$ ,  $21.9^\circ$ ,  $22.7^\circ$  y  $29^\circ$  correspondientes a los planos cristalinos (020), (021) y (110), respectivamente (Li et al., 2013). El TPS y TSS presentaron patrones de difracción más amorfos con respecto al almidón nativo y al PBS, producto del procesamiento por mezclado en fundido y la adición de plastificantes (agua y glicerol). El almidón termoplástico puede presentar dos estructuras cristalinas, tipo B y el tipo V. Un único pico relacionado con la cristalinidad tipo B se notó en  $2\theta = 5.5^\circ$  tanto para el TPS como el TSS. Los picos tipo V en TPS se presentaron en  $2\theta = 13.2^\circ$ ,  $18.4^\circ$  y  $19.8^\circ$  (Figura 5a). La cristalinidad tipo V se relaciona con la formación de complejos de inclusión entre la amilosa y el glicerol en forma de hélices individuales correspondientes a cristales  $V_a$ ,  $V_h$  y  $E_h$ . Los cristales  $V_a$  ( $13.2^\circ$ ) se forman de manera inmediata después del procesamiento en estado fundido y se definen por contener dos moléculas de agua por celda unitaria, mientras que, los  $V_h$  ( $18.4^\circ$  y  $19.8^\circ$ ) se dan por la absorción de humedad y contiene tres moléculas de agua en su celda unitaria (Esmaeili et al., 2017; Van Soest et al., 1996). Respecto al TSS se observaron picos en  $2\theta$  a  $13.1^\circ$ ,  $19.8^\circ$  y  $25.7^\circ$  también característicos de la cristalinidad  $V_h$  y un pico a  $20.8^\circ$  atribuido a la cristalinidad tipo  $V_a$ .

En la Figura 18a se presentan los difractogramas de las mezclas PBS/TPS. PBS90/10TPS presentó un patrón de difracción similar al PBS puro con una ligera disminución en la intensidad principalmente en el pico a  $19.6^\circ$ , lo que indica que la incorporación de contenidos de almidón  $>10\%$  altera la cristalinidad del PBS, limitando el ordenamiento de las cadenas de PBS, por

ende, redujo la cristalinidad. En PBS70/30TPS y PBS50/50TPS, el pico a  $13.1^\circ$  correspondiente al almidón (tipo  $V_h$ ) fue más notorio debido a una mayor concentración del polisacárido. Las mezclas PBS/TSS mostraron un pico a  $5.5^\circ$  relacionado con la cristalinidad tipo B del almidón, indicando cristalinidad residual del almidón por la presencia de gránulos sin fundir durante el mezclado. Cuando el contenido de PBS es mayor o igual al 90%, no fue posible observar picos cristalinos de TPS y TSS debido a que se superponen con los picos de PBS.

En otros estudios Li et al., (2013) y Xu et al., (2021) reportaron en mezclas de PBS/almidón que el tipo y la proporción de almidón en las mezclas determinan la estructura cristalina resultante, disminuyendo la intensidad de algunos picos correspondientes al PBS, debido a la adición de almidón que reduce la cristalinidad de las mezclas. El primero utilizó diferentes tipos de almidón (almidón ceroso y normal), mientras que el segundo utilizó 1-butil-3-metilimidazolio (líquido iónico) como plastificantes y compatibilizador.



**Figura 19.** Difractogramas de rayos X de las mezclas a) PBS/TPS y b) PBS/TSS.

El porcentaje de cristalinidad ( $X_c$ ) calculado mediante DRX se enlista en la Tabla 5. PBS presentó un  $X_c$  de 39.03%, TPS de 2.29% y TSS de 3.82%. El incremento del grado de cristalinidad de TSS es explicado por la silanización que le confiere mayor estabilidad al gránulo de almidón durante el procesado,

guardando relación con los resultados TGA. Las mezclas al 10% no presentaron diferencias significativas ( $p < 0.05$ ) respecto al PBS. El grado de cristalinidad de PBS70/30TPS y PBS50/50TSS disminuyó un 10% y 20%, respectivamente. A contenidos de almidón mayores  $>30\%$ , la cristalinidad del PBS disminuye. Con referencia al efecto del tipo de almidón sobre la estructura cristalina, solamente al 50%, las mezclas con TSS presentaron un ligero aumento del  $X_c$  con diferencias significativas ( $p < 0.05$ ).

De acuerdo con los resultados, el incremento de la proporción de almidón en las mezclas afecta el ordenamiento de las cadenas de PBS, disminuyendo el grado de cristalinidad y la intensidad de algunos picos del patrón de difracción, así mismo la modificación del almidón influyó en la estructura cristalina de las mezclas, favoreció el aumento de la cristalinidad.

**Tabla 6.** Porcentaje de cristalinidad ( $X_c$ ) de PBS, TPS, TSS y mezclas PBS/almidón.

Muestra		$X_c$ - DRX (%)
PBS		$39.03 \pm 0.48^a$
90/10	PBS/TPS	$39.94 \pm 0.01^a$
	PBS/TSS	$39.3 \pm 0.26^a$
70/30	PBS/TPS	$29.50 \pm 0.09^b$
	PBS/TSS	$29.55 \pm 0.46^b$
50/50	PBS/TPS	$19.09 \pm 0.12^c$
	PBS/TSS	$20.37 \pm 0.28^d$
TPS		$2.29 \pm 0.12^e$
TSS		$3.82 \pm 0.05^f$

Letras diferentes en cada columna indican diferencias significativas ( $p < 0.05$ )

### **Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

Se evaluó la cristalización no isotérmica de las mezclas mediante DSC durante el ciclo de enfriamiento. En la Figura 16 se presentan las curvas del ciclo de enfriamiento y en las Tablas 6 y 7 se detallan los valores de la temperatura de cristalización ( $T_c$ ), entalpía de cristalización ( $\Delta H_c$ ) y grado de cristalinidad  $X_c$  de las muestras.

En polímeros la secuencia de cristalización puede llevarse a cabo bajo dos tipos de nucleación; homogénea en donde los núcleos cristalinos son formados principalmente por fluctuaciones térmicas o heterogénea debido a la presencia de un agente extraño. Finalmente, después de la nucleación ocurre la cristalización, que consiste en el desarrollo o crecimiento del cristal o las esferulitas (Furushima et al., 2018)

El PBS es un polímero semicristalino, con alta cristalinidad, que forma esferulitas, la adición de almidón afecto su comportamiento de cristalización. La temperatura de cristalización ( $T_c$ ) de las mezclas PBS/TPS y PBS/TSS (>30% de TSS) se desplazó a temperaturas más altas con respecto al PBS puro (77.23 °C). Este comportamiento es explicado por el efecto nucleante del almidón (agente nucleante), acelerando la cristalización (heterogénea) del PBS. La capacidad de difusión del PBS es afectada, debido a que el almidón es un componente no cristalino y de mayor viscosidad (Liu et al., 2015). En las mezclas PBS/TSS, contenidos mayores al 30 %, el almidón tuvo un efecto nucleante.

Wang et al., (2013) y Ohkita & Lee, (2005) encontraron que una pequeña cantidad de almidón podría mejorar la cristalinidad del PBS inclusive en mezclas >50%. Así mismo Wang et al., (2013) explica que una alta compatibilidad y mayores fuerzas intermoleculares reduce la capacidad de difusión molecular a la superficie del cristal y la disposición ordenada, lo que resulta en una menor cristalinidad.

En los resultados del presente estudio, PBS90/10TPS presentó la  $T_c$  más alto con un valor de 79.81 °C seguida de PBS70/30TPS (78.43 °C) y PBS50/50TPS

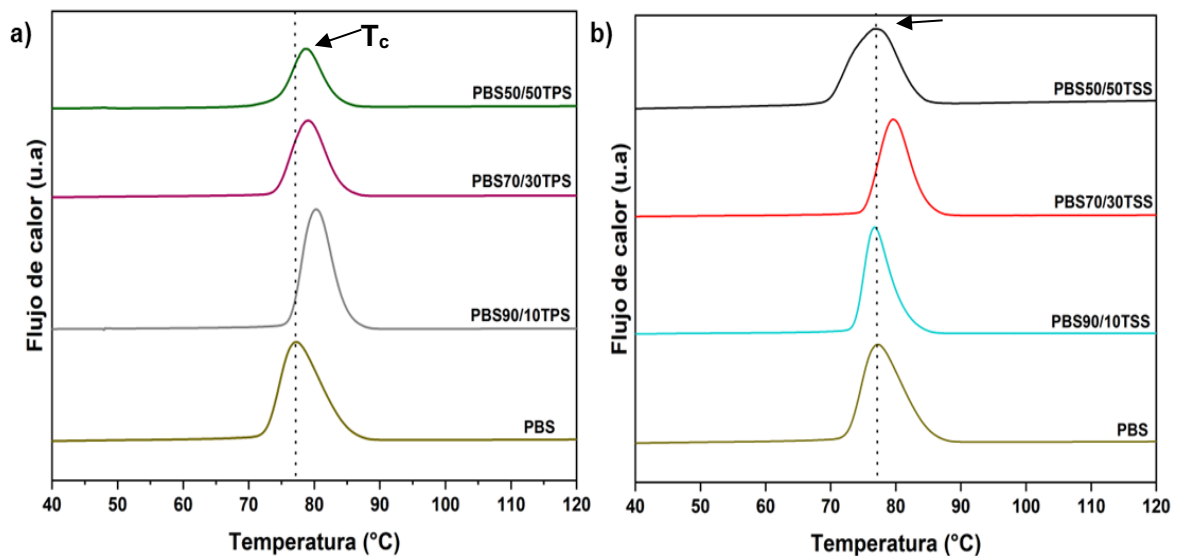
(78.40 °C). Se presentaron diferencias estadísticamente ( $p < 0.05$ ) de  $T_c$  en las muestras analizadas. Por otro lado, el valor de  $\Delta H_c$  disminuyó con el aumento de la proporción de almidón con diferencias significativas ( $p < 0.05$ ). El comportamiento de  $\Delta H_c$  puede ser explicado por el efecto que tiene el almidón sobre la morfología cristalina y su estabilidad térmica, siendo los cristales de PBS más heterogéneos y menos estables térmicamente, lo que conlleva a una disminución de la energía exotérmica durante la formación de los cristales (Yan & Dou, 2021). Para las mezclas PBS/TSS, el  $\Delta H_c$  aumentó lo que sugiere que la modificación ayudo a formar morfologías cristalinas más estables que requieren mayor energía exotérmica durante su formación (Liu et al., 2015).

Con relación al grado cristalino ( $X_c$ -DSC), el almidón afectó el ordenamiento de los segmentos de la cadena polimérica del PBS, dando lugar a la formación de diferentes morfologías cristalinas del poliéster en las mezclas y un menor grado cristalino al incrementar el contenido de almidón. Yin et al., (2015) realizó mezclas PBS/TPS, utilizando anhídrido maleico como compatibilizador. Estos autores reportaron que contenidos mayores  $>40\%$  de almidón restringe la capacidad de cristalización del PBS, lo que conlleva a una disminución en un 10 % del grado de cristalinidad del poliéster.

En mezclas de PBS/ almidón ceroso (WS) se utilizó peróxido de benzoilo (BPO) como compatibilizador. En este estudio se reportó la formación de dos fases y agregados de WS debido a la baja compatibilidad entre el WS y PBS y un aumento de la  $T_c$  debido al efecto nucleante de los gránulos de almidón, mientras que en las mezclas con BPO el proceso de cristalización se retrasó debido a la mejora en la interacción entre el PBS y WS, presentando un aumento en la cristalinidad en relación con las mezclas sin compatibilizar (Yan & Dou, 2021). Lo anterior, apoya lo encontrado en el presente trabajo, debido a que en las mezclas donde la compatibilidad fue baja (PBS/TPS) el almidón actuó como agente nucleante, por lo que aceleró la cristalización del PBS.

El efecto del almidón como agente de nucleación en las mezclas puede ser favorable para las operaciones de procesamiento industrial, por ejemplo, en

moldeo por inyección, donde se agrega un agente nucleante para promover el inicio de la cristalización del material, dando como resultado la reducción de tiempos, costos (Nazrin et al., 2020). Una ventaja adicional del almidón es que promueve una aceleración en la tasa de biodegradación de las mezclas favorece la biodegradación de las mezclas a mayores contenidos de almidón.



**Figura 20.** Curvas DSC del ciclo de enfriamiento de PBS, (a) mezclas PBS/TPS y (b) mezclas PBS/TSS.

**Tabla 7.** Propiedades térmicas de cristalización de las mezclas PBS/TPS.

Cristalización			
	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	X <sub>c</sub> -DSC (%)
<b>PBS</b>	77.23±0.89 <sup>c</sup>	73.29 ±0.44 <sup>a</sup>	65±3.45 <sup>a</sup>
<b>PBS 90/10TPS</b>	80.72±0.64 <sup>a</sup>	64.75 ±0.25 <sup>a</sup>	61±0.88 <sup>ab</sup>
<b>PBS 70/30TPS</b>	78.43±0.81 <sup>abc</sup>	46.93 ±0.56 <sup>b</sup>	60±3.81 <sup>ab</sup>
<b>PBS 50/50TPS</b>	78.40±0.42 <sup>bc</sup>	35.09 ±0.39 <sup>c</sup>	50±0.6.86 <sup>b</sup>

T<sub>c</sub>: temperatura de cristalización, ΔH<sub>c</sub>: entalpía de cristalización, X<sub>c</sub>: grado de cristalinidad.  
Letras diferentes en cada columna indican diferencias significativas entre las muestras (p<0.05)

**Tabla 8.** Propiedades térmicas de cristalización de las mezclas PBS/TSS.

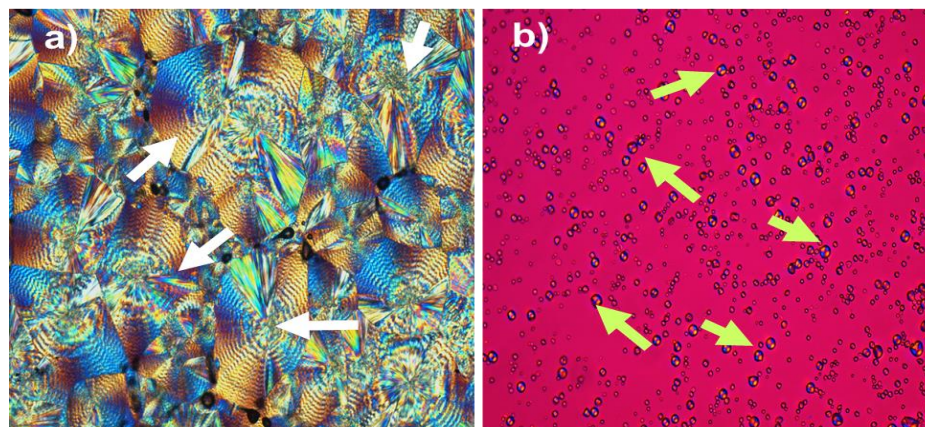
Cristalización			
	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	X <sub>c</sub> -DSC (%)
<b>PBS</b>	77.23 ± 0.89 <sup>c</sup>	73.29 ± 0.44 <sup>a</sup>	65 ± 0.14 <sup>a</sup>
<b>PBS 90/10TSS</b>	76.66 ± 0.52 <sup>c</sup>	65.11 ± 0.54 <sup>a</sup>	63 ± 2.41 <sup>ab</sup>
<b>PBS 70/30TSS</b>	79.57 ± 0.21 <sup>ab</sup>	49.50 ± 2.50 <sup>b</sup>	64 ± 0.81 <sup>ab</sup>
<b>PBS 50/50TSS</b>	76.8 ± 0.16 <sup>c</sup>	31.62 ± 0.81 <sup>c</sup>	58 ± 2.28 <sup>ab</sup>

T<sub>c</sub>: temperatura de cristalización, ΔH<sub>c</sub>: entalpía de cristalización, X<sub>c</sub>: grado de cristalinidad.  
Letras diferentes en cada columna indican diferencias significativas entre las muestras (p<0.05)



### **Microscopía óptica de luz polarizada (POM)**

Con el fin de evaluar la naturaleza de los cristales formados durante el enfriamiento no isotérmico del PBS y las mezclas PBS/almidón, se caracterizaron las muestras mediante POM para observar la morfología cristalina de las mezclas. De forma individual el PBS presenta una morfología cristalina en forma de esferulitas (Figura 20a) y los gránulos de almidón en su forma nativa, presentan una forma ovalada con una cruz de malta (Figura 20b) (Pérez & Bertoft, 2010).



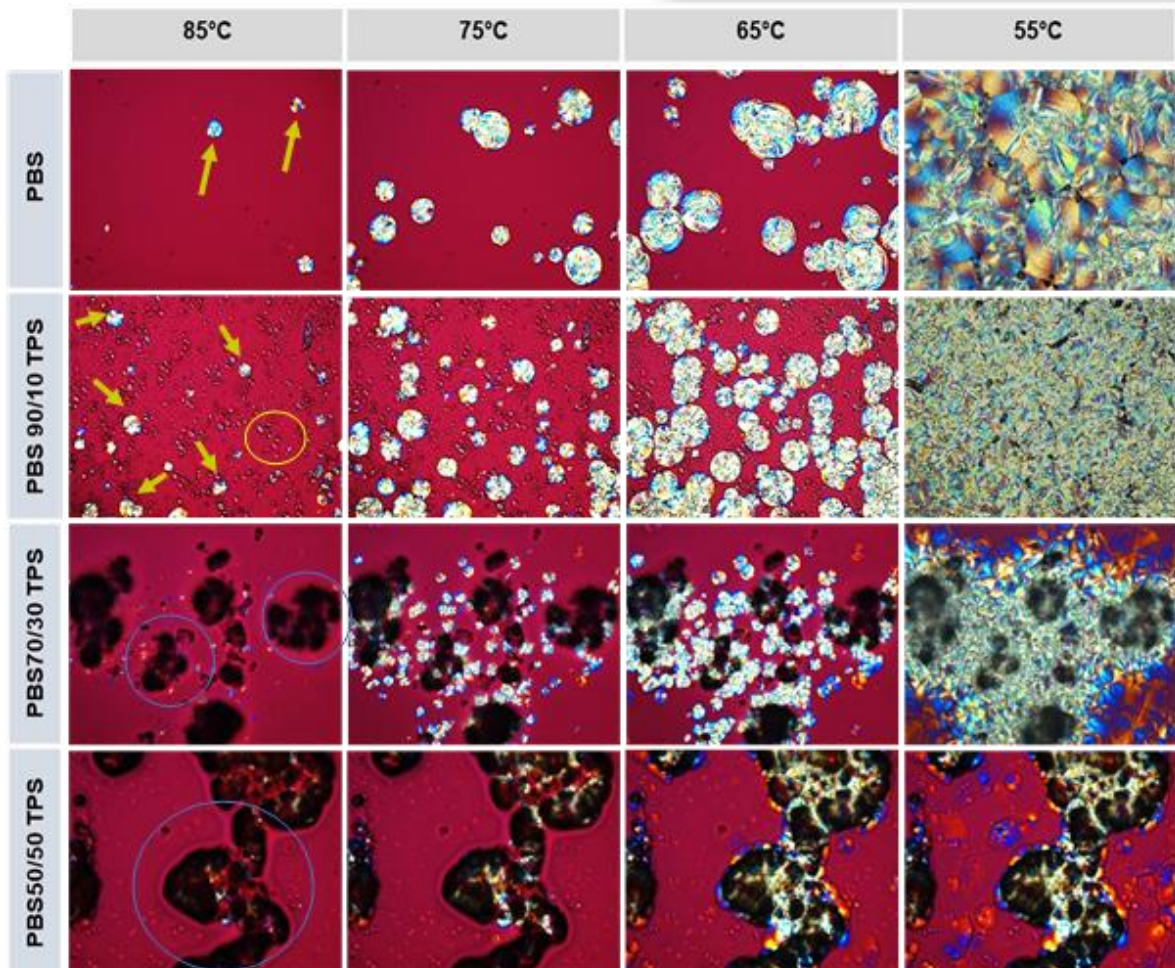
**Figura 21.** Micrografía óptica polarizada de a) gránulos almidón de yuca y b) esferulitas de PBS.

En la Figura 21 se observa el crecimiento cristalino no isotérmico del PBS y las mezclas PBS/TPS a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min. Inicialmente a 85 °C se observaron pocos núcleos del PBS (flechas verdes), mientras que PBS90/10TPS mostró un mayor número de núcleos (núcleos heterogéneos), debido a los gránulos remanentes de almidón (círculos amarillos). Por su parte en PBS70/30TPS, el poliéster exhibió algunos núcleos alrededor de los dominios amorfos (círculos azules) del almidón que plastificó (TPS). Con el aumento del contenido de almidón al 50% los núcleos de PBS se observaron en presencia de los aglomerados de TPS, donde estos últimos presentaron partículas de mayor tamaño y heterogéneas. Debido a una mayor proporción

de almidón plastificado en la mezcla, la viscosidad del medio aumento ocasionando una disminución del ordenamiento las cadenas de PBS.

Posteriormente a 75 °C se observó un aumento en la difusión de las esferulitas para PBS por efecto de la temperatura. En PBS90/10TPS las esferulitas presentaron un menor tamaño y una mayor densidad con respecto al PBS puro, confirmando la capacidad de nucleación de los gránulos de almidón (resultados DSC). Con proporciones >30%, el almidón inhibió la capacidad de crecimiento de las esferulitas observándose poca birrefringencia y únicamente sobre los dominios de TPS

Finalmente, a 55 °C PBS presentó esferulitas de gran tamaño con formas irregulares, en PBS90/10TPS las esferulitas fueron más homogéneas y de menor tamaño. En PBS70/30TPS y PBS50/50TPS no fue posible observar una cristalinidad total del PBS en toda la muestra, solamente se observaron zonas del PBS cristalizado alrededor del TPS, aunque para PBS50/50TPS se detectaron menos zonas de cristalización del PBS.

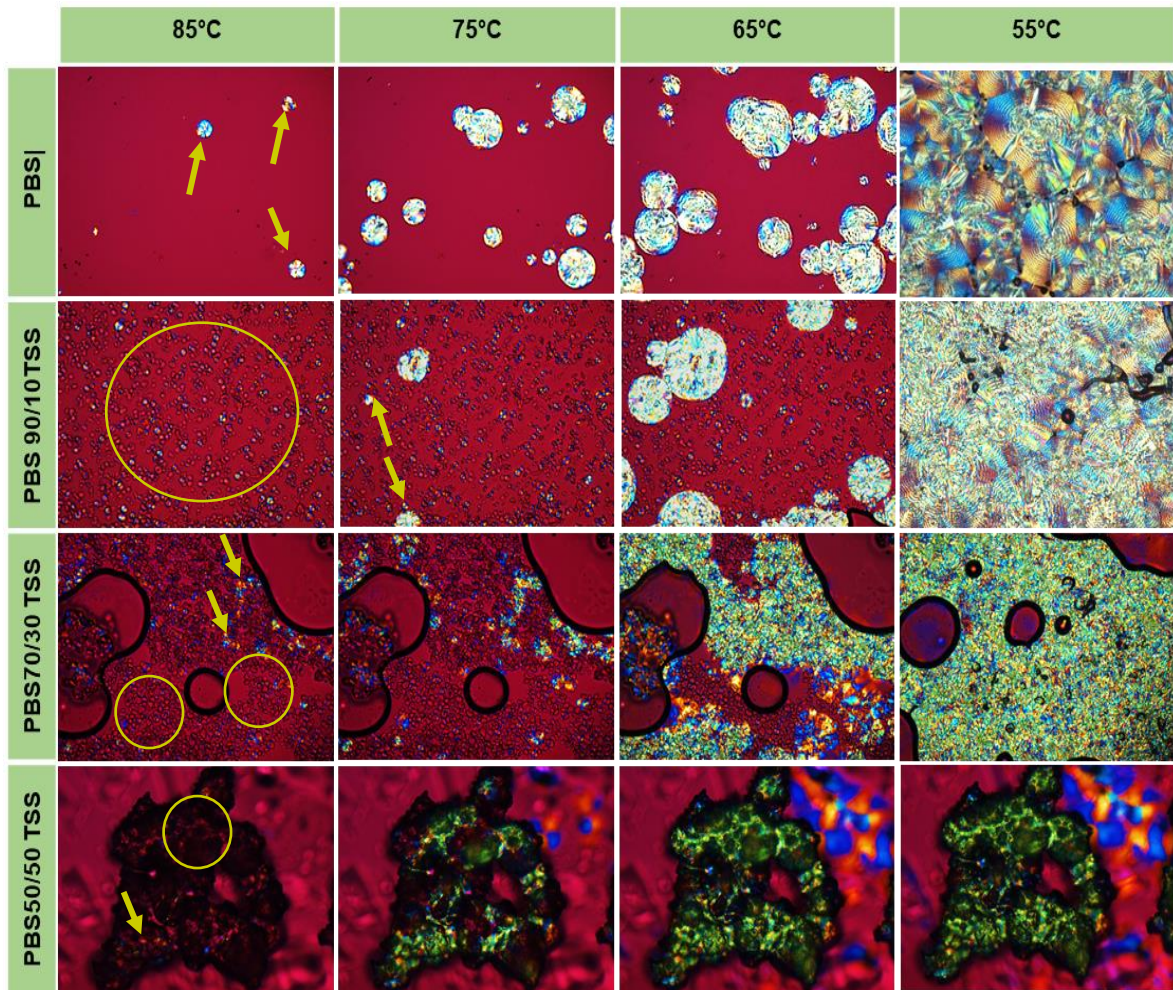


**Figura 22.** Micrografías ópticas polarizadas de PBS y mezclas PBS/TPS en función del tiempo durante la cristalización no isotérmica. Núcleos (flechas verdes), gránulos de almidón (círculos amarillos), aglomerados de TPS (círculos azules).

Las mezclas PBS/TSS (figura 22) tuvieron un comportamiento similar a las mezclas PBS/TPS con respecto a la morfología, el tamaño, la difusión, la homogeneidad de los cristales de PBS dependiendo del contenido de almidón. Igualmente, las mezclas presentaron diversas fases como son PBS cristalizado, gránulos de almidón remanente y aglomerados de TSS. No obstante, la silanización del almidón tuvo un efecto favorable en la compatibilización de los componentes, pero a diferencia de su contraparte el inicio de la cristalinidad del PBS fue menos notorio y solo hasta los 65 °C se observó una mayor proporción de cristales de PBS. El efecto de compatibilidad



disminuyó a proporciones >30% de almidón, debido a la separación de fases que ocasiona el alto contenido de almidón.



**Figura 23.** Micrografías POM de PBS y mezclas PBS/TSS en función del tiempo durante la cristalización no isotérmica. cristales (flechas verdes) y gránulos de almidón (círculos amarillos).

### ***Comportamiento térmico de mezclas PBS/almidón durante la fusión por DSC***

El comportamiento de fusión durante el segundo ciclo de calentamiento por DSC de las mezclas PBS/TPS y PBS/TSS, se muestra en la Figura 23 y las Tablas 8 y 9. El PBS y las mezclas mostraron un hombro de fusión entre 105-109 °C y un pico de fusión a 110-120 °C.

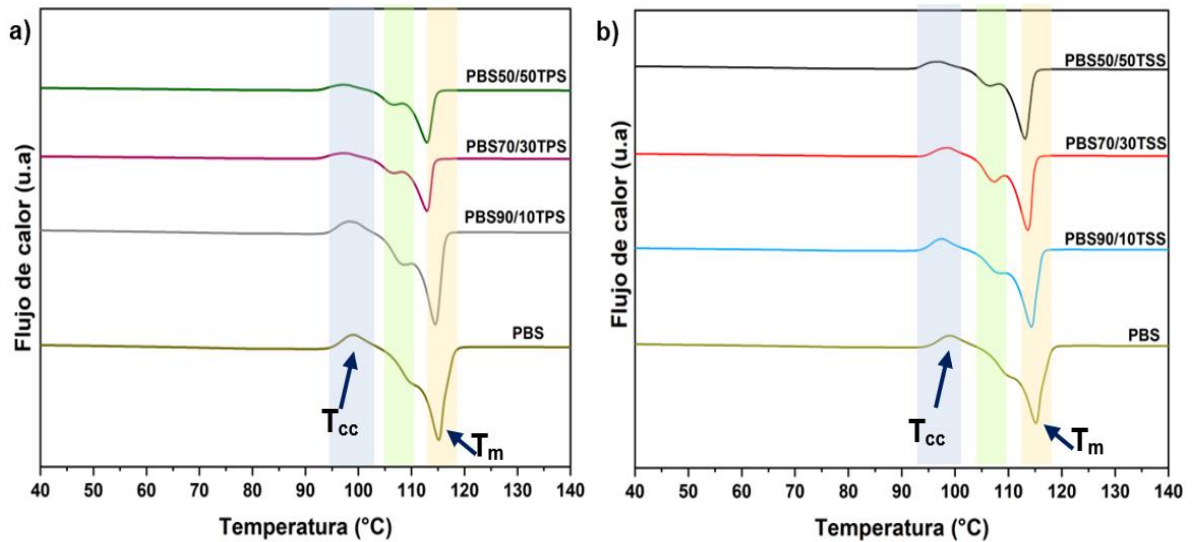
Cabe destacar que durante el ciclo de enfriamiento se formaron dos poblaciones diferentes de cristales: metaestables y estructuralmente perfectos (Yasuniwa & Satou, 2002). Los cristalitas metaestables funden primero y corresponden al hombro de fusión, mientras que los cristales con mayor estabilidad térmica funden a una temperatura más alta (pico endotérmico) (Yan & Dou, 2021). También se observó un exoterma antes de los picos de fusión entre 95-98 °C atribuido a la temperatura de cristalización fría ( $T_{cc}$ ), la cual se basa en el ordenamiento mediante calentamiento de las cadenas de PBS que no alcanzaron a ordenarse durante el ciclo de enfriamiento (Wang et al., 2013). No se presentaron diferencias significativas estadísticamente por efecto de la modificación entre las mezclas PBS/TPS y PBS/TSS.

$T_m$  y  $\Delta H_m$  disminuyeron en todas las mezclas respecto a PBS, este fenómeno puede ser explicado por la proporción de almidón y el comportamiento cristalino (proceso inverso de la fusión) de las mezclas. En PBS90/10TPS y PBS90/10TSS se requiere de una mayor temperatura y energía para fundir los cristalitas que se formaron durante la cristalización, los cuales son más estables térmicamente. Las mezclas con una proporción de almidón de 30 y 50%, formaron mayormente cristalitas metaestables los cuales necesitan menos temperatura y energía para su fusión dado que el almidón impide el ordenamiento de las cadenas de PBS.

En mezclas PBS/almidón con altos contenidos de glicerol(>40%), se reportó que el comportamiento de fusión está determinado por la proporción de almidón y la cristalización de las mezclas debido a que un alto contenido de almidón y plastificante afectan la interacción entre las moléculas de PBS, dando como resultado la formación de cristales menos estables térmicamente, con menor temperatura y entalpia de fusión (Wang et al., 2013).

De acuerdo con los resultados de DRX, DSC y POM, se concluye que el almidón influye en el grado de ordenamiento cristalino de las mezclas, donde a mayores proporciones, dificulta la difusión y el ordenamiento de las cadenas del poliéster, generándose diferentes morfologías cristalinas. Se espera que la

cristalinidad impacte en el comportamiento mecánico y reológico de las mezclas; y finalmente, que la biodegradación se favorezca en aquellas mezclas con una morfología cristalina menos estable.



**Figura 24.** Curvas de DSC del segundo ciclo de calentamiento de PBS, (a) mezclas PBS/TPS y (b) mezclas PBS/TSS.

**Tabla 9.** Propiedades térmicas de fusión de las mezclas PBS/TPS

Fusión			
	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_{cc}$ (°C)
PBS	115.37 ±0.46 <sup>a</sup>	72.17 ±3.81 <sup>a</sup>	98.56±0.97 <sup>a</sup>
PBS90/10TPS	114.51 ±0.29 <sup>ab</sup>	61.64 ±0.17 <sup>b</sup>	97.35±0.69 <sup>ab</sup>
PBS70/30TPS	113.73 ±0.11 <sup>b</sup>	49.08 ±1.21 <sup>c</sup>	98.3±0.76 <sup>abc</sup>
PBS50/50TPS	112.82 ±0.11 <sup>b</sup>	37.62 ±1.63 <sup>d</sup>	96.85±0.63 <sup>abc</sup>

$T_m$ : temperatura de fusión,  $\Delta H_m$ : entalpía de fusión,  $T_{cc}$ : temperatura de cristalización fría  
 Letras diferentes en cada columna indican diferencias significativas entre las muestras  
 ( $p < 0.05$ )

**Tabla 10.** Propiedades térmicas de fusión de las mezclas PBS/TSS.

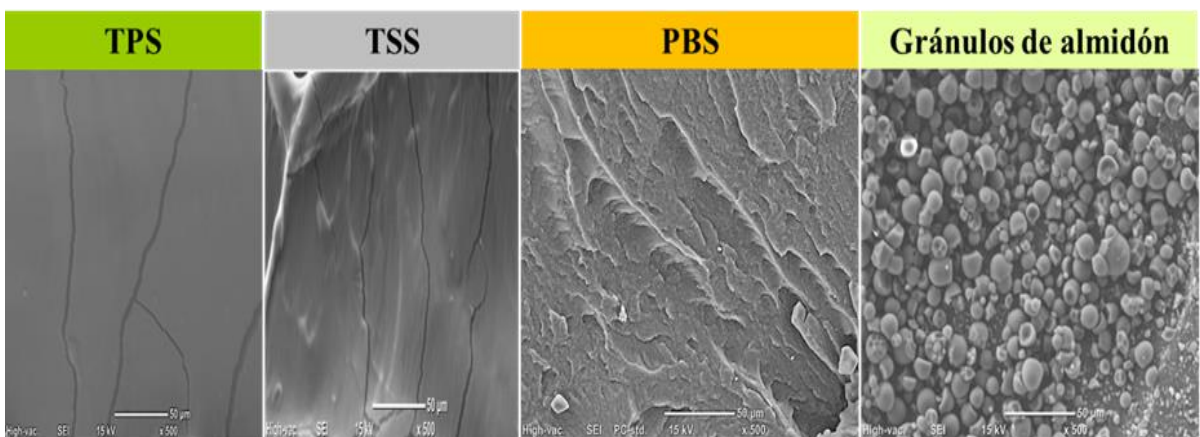
Fusión			
	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_{cc}$ (°C)
PBS	115.37 ±0.46 <sup>a</sup>	72.17 ±3.81 <sup>a</sup>	98.56±0.53 <sup>a</sup>
PBS90/10TSS	114.39 ±0.45 <sup>ab</sup>	62.72 ±2.39 <sup>ab</sup>	97.08±0.72 <sup>bc</sup>
PBS70/30TSS	113.61 ±0.06 <sup>ab</sup>	49.94 ±0.63 <sup>c</sup>	98.29±0.24 <sup>ab</sup>
PBS50/50TSS	113.22 ±0.28 <sup>b</sup>	37.62 ±0.20 <sup>d</sup>	98.26±0.87 <sup>c</sup>

$T_m$ : temperatura de fusión,  $\Delta H_m$ : entalpía de fusión,  $T_{cc}$ : temperatura de cristalización fría  
 Letras diferentes en cada columna indican diferencias significativas entre las muestras  
 ( $p < 0.05$ )

### 7.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) de las mezclas de PBS/almidón

La morfología de polímeros inmiscibles está definida por parámetros como la concentración de los componentes, la viscosidad, la compatibilidad y la tensión interfacial. Las morfologías pueden consistir en una fase dispersa en otra fase, dos fases continuas o una al interior de la otra (co-continua). Las posibles morfologías dan combinaciones de propiedades únicas de sus componentes que determinan las propiedades físicas y mecánicas de las mezclas.

En la Figura 24 se observan las micrografías SEM de la superficie criofracturada de los componentes de las mezclas. Con un aumento de 500x, el TPS y TSS presentan una superficie de fractura lisa con algunas grietas lo que indica fragilidad de la matriz polimérica (Róz et al., 2006). El PBS mostró una superficie más rugosa que el TPS y TSS, lo que revela un comportamiento dúctil (Homklin & Hongsriphan, 2013). Respecto a los gránulos de almidón, exhiben una morfología ovalada, truncada o redondeada y una superficie lisa con un tamaño gránulo de entre 4.1- 16.4  $\mu\text{m}$ .



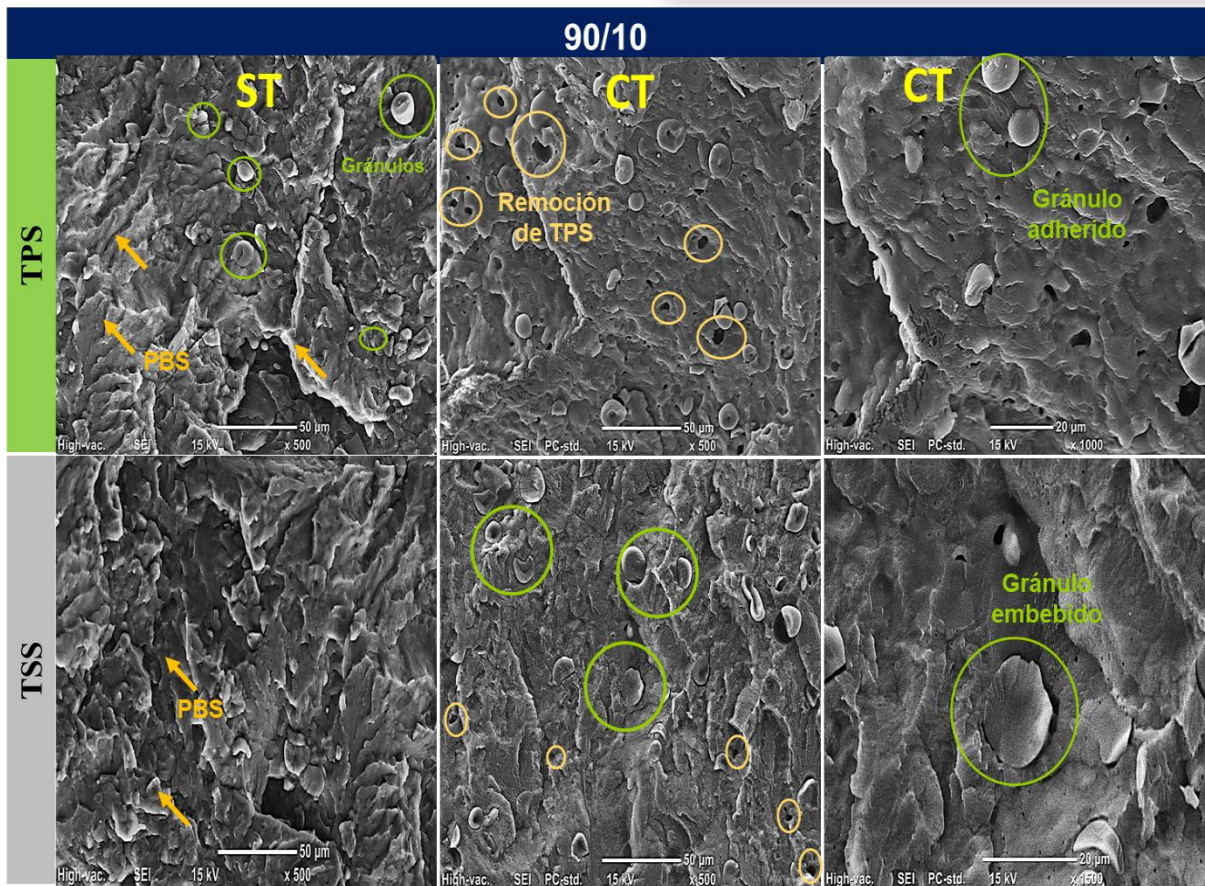
**Figura 25.** Micrografías SEM de PBS, TPS, TSS y gránulos de almidón.



A continuación, se presentan las micrografías sin tratamiento (ST) y con tratamiento ácido (CT) de las mezclas PBS/TPS y PBS/TSS (figura 25). La finalidad del tratamiento con ácido clorhídrico fue remover selectivamente la fase dispersa (TPS y TSS) y poder distinguir claramente la morfología de las mezclas. Se considera al PBS como la fase continua y la fase dispersa al almidón en todas las mezclas

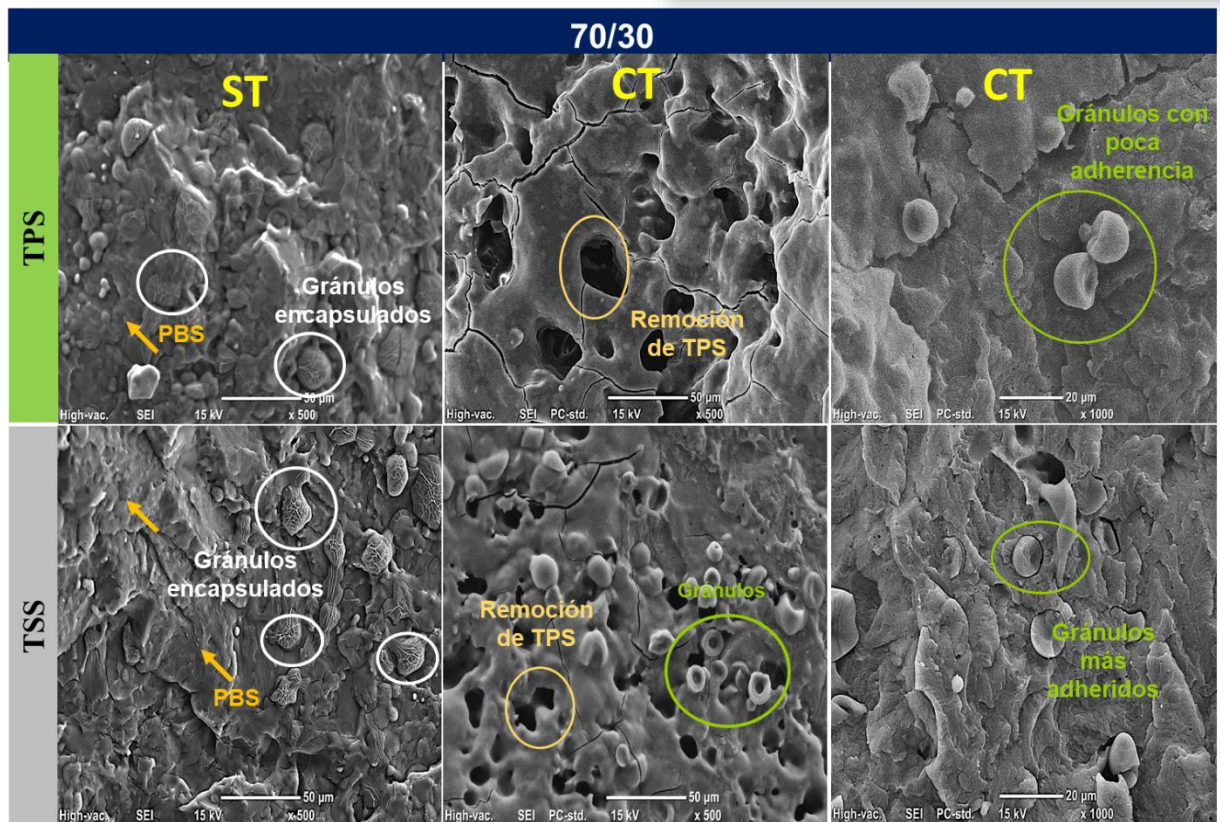
Es importante mencionar que como se evidenció en POM, existen 3 componentes principales en las mezclas, PBS, almidón termoplástico (aquel que plastificó con el glicerol y se encuentra en forma amorfa) y gránulos de almidón remanentes (que no alcanzaron a fundir y se encuentran en su forma nativa). En general, tanto las mezclas PBS/TPS y PBS/TSS a las diferentes proporciones, presentaron una morfología tipo gota.

Las mezclas al 10% de TPS, en las micrografías sin tratamiento se observaron gránulos de almidón distribuidos en la matriz de PBS y una superficie de fractura heterogénea y rugosa. Una vez removido el almidón termoplástico, los gránulos todavía presentes (círculos verdes) mostraron baja adherencia a la matriz debido a la baja adhesión interfacial causada por la incompatibilidad (diferente polaridad) entre los componentes (Liu et al., 2013). Igualmente, se observaron huecos o cavidades con pobre dispersión en la matriz continua y un tamaño de partícula promedio de 12.54  $\mu\text{m}$ , en donde estos huecos corresponden a la remoción del TPS. Por otra parte, en las mezclas con TSS, hubo una mayor adherencia de los gránulos, ya que algunos se encontraron embebidos en la matriz de PBS y en donde se removió el almidón, los huecos o poros tuvieron un menor tamaño (11.2  $\mu\text{m}$ ) y hubo una mejor distribución de la fase dispersa sobre la fase continúa, lo que indicaría una disminución en la tensión interfacial. Por efecto del cambio en la polaridad del almidón debido a la incorporación de los grupos silanos a su estructura hubo una mejor interacción de las fases (Ayu et al., 2018).



**Figura 26.** Micrografías SEM de las mezclas PBS90/10TPS y PBS90/10TSS sin tratamiento ST y con tratamiento ácido CT.

Las mezclas PBS70/30TPS y PBS70/30TSS presentaron una superficie de fractura irregular con algunos relieves (figura 27). Después de la eliminación de la fase de TPS, PBS70/30TPS presentó huecos de mayor tamaño ( $28.72 \mu\text{m}$ ) con alta coalescencia, las partículas granulares remanentes mostraron débil adhesión a la matriz. Estos dos fenómenos indicaron la escasa compatibilidad entre el almidón y el PBS y una débil interacción entre ellos (Martins et al., 2021). En relación con PBS/TSS se notó una buena distribución de la fase de almidón (mejor compatibilidad) con tamaños de partícula de  $14.33 \mu\text{m}$  en promedio y un incremento de gránulos embebidos en la fase continua. Una morfología similar se observó en POM con una mayor cantidad de gránulos.



**Figura 27.** Micrografías SEM de las mezclas PBS70/30TPS y PBS70/30TSS sin tratamiento ST y con tratamiento ácido CT.

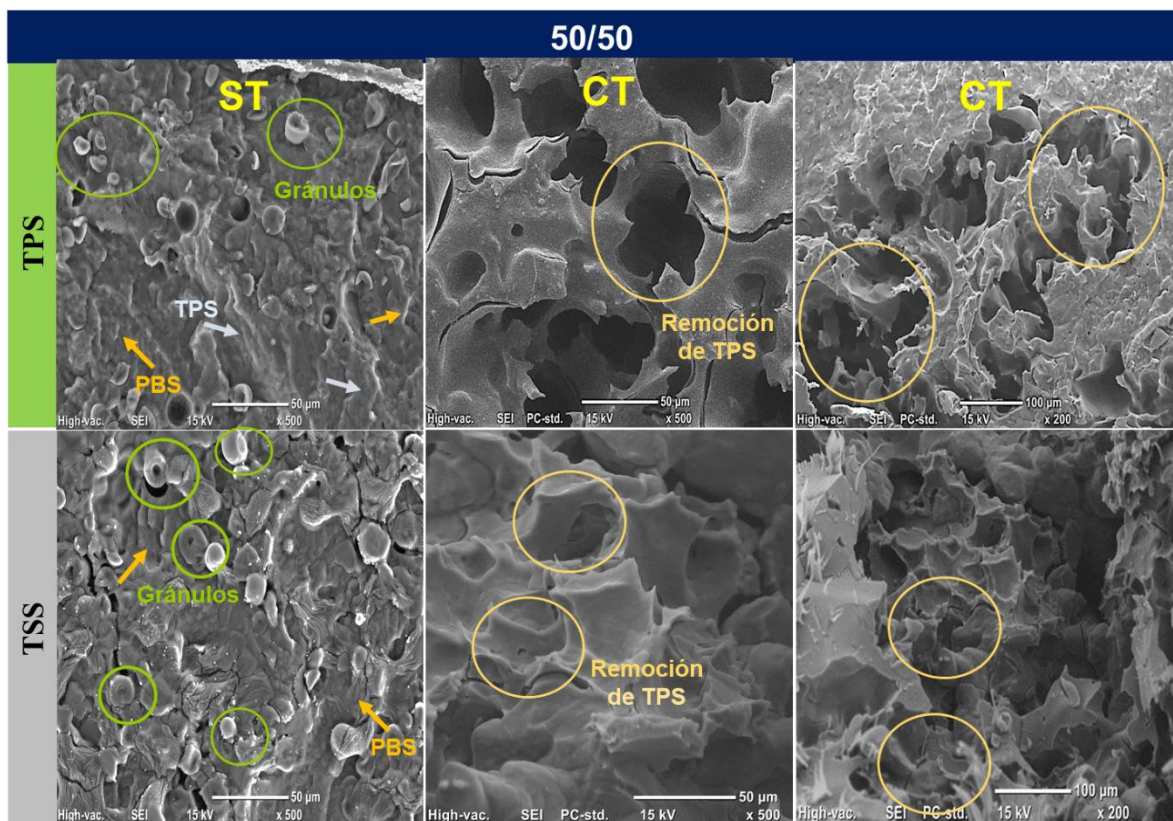
En la Figura 27 al 50% de almidón, sin tratamiento, la superficie fue heterogénea con algunos huecos y grietas. Ambas mezclas presentaron una alta coalescencia de la fase dispersa, aunque en PBS50/50TSS mejoró ligeramente la distribución y el tamaño de partícula disminuyó a  $72.4 \mu\text{m}$ , respecto a PBS50/50TPS ( $102.4 \mu\text{m}$ ). Altos contenidos de almidón reducen las interacciones con el poliéster, aumenta la tensión interfacial y disminuye el efecto de compatibilidad.

La morfología resultante de las mezclas sugiere que la incorporación de almidón modificado mediante silanización a proporciones  $<30\%$ , podría mejorar la compatibilidad, disminuye la coalescencia de la fase dispersa y la tensión interfacial con el PBS, lo que podría influir favorablemente en el comportamiento mecánico. Se espera que la biodegradación de las mezclas



PBS/TSS aumente debido a una mejor distribución de las fases. Un bajo contenido de almidón <10% favorece una morfología más homogénea, con menor tamaño de partícula, mayor adherencia, buena distribución de la fase dispersa.

La presencia de gránulos en las mezclas se debe a la diferencia de viscosidad entre los componentes (almidón altamente viscoso) durante el mezclado en fundido. Contenidos <30 % de almidón, el componente con menor viscosidad (PBS) domina el comportamiento de flujo durante el mezclado, encapsulando al componente en menor proporción, por lo que los gránulos no alcanzan a termoplastificar.



**Figura 28.** Micrografías SEM de las mezclas PBS50/50TPS y PBS50/50TSS sin tratamiento ST y con tratamiento ácido CT.

#### 7.2.4 Propiedades reológicas de las mezclas PBS/almidón

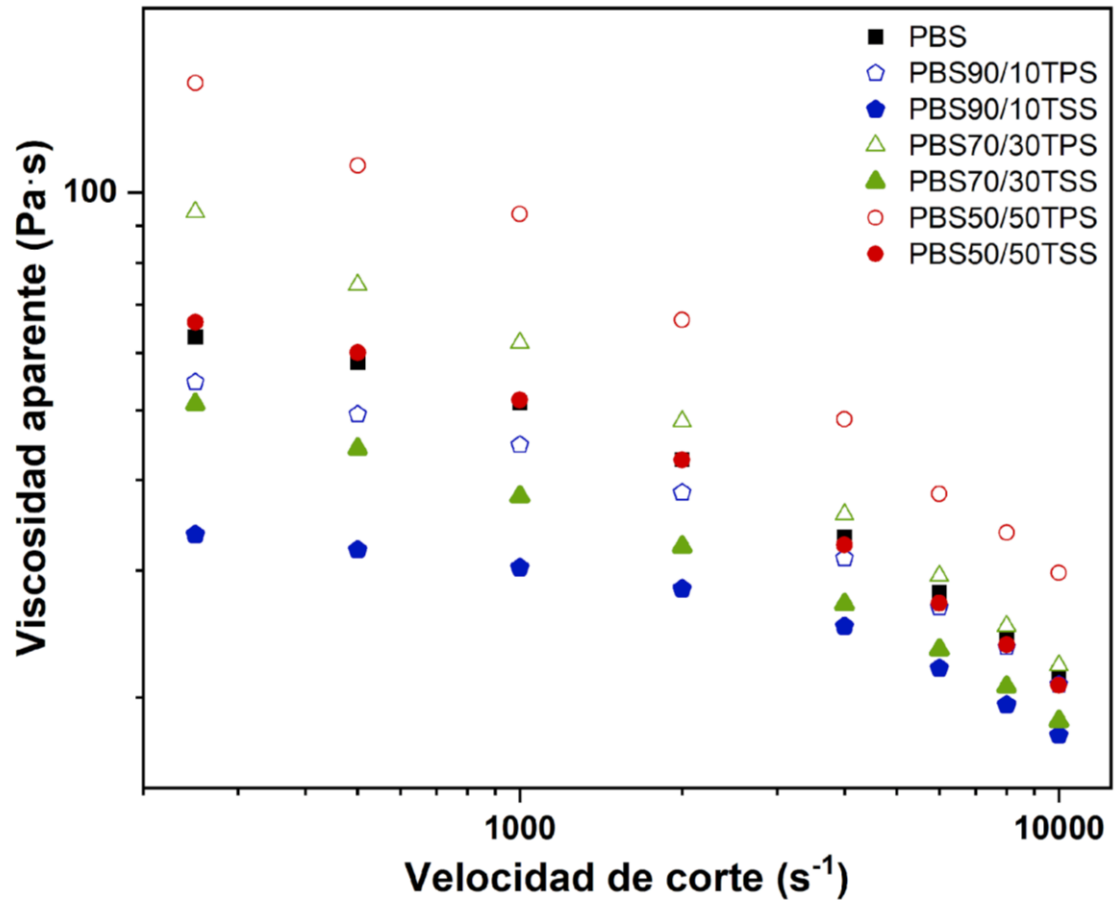
Las propiedades reológicas de las mezclas de polímeros en estado fundido son relevantes para comprender la relación entre las condiciones de procesamiento y las características estructurales de los materiales (Liu et al., 2015). Es importante hacer mención que no se presentan las curvas de flujo del TPS y TSS ya que, por su alta viscosidad, no fue posible la obtención de datos experimentales. En la Figura 28 se presentan las curvas de viscosidad aparente del PBS, las mezclas PBS/TPS y PBS/TSS. Las muestras reflejaron un comportamiento típico pseudoplástico no newtoniano, donde la viscosidad disminuyó con el aumento de la velocidad de cizallamiento (Silva et al., 2002). A bajas velocidades de corte existió una mayor diferencia en el comportamiento viscoso entre las muestras lo cual se debe a que el almidón es quien domina las propiedades de flujo por su alta viscosidad. Esta diferencia se reduce al aumentar la velocidad de cizallamiento.

En general, el comportamiento de la viscosidad dependió del contenido de almidón y del tipo de almidón. Con respecto al PBS, al 10% de almidón, las mezclas exhibieron una viscosidad menor, siendo PBS/TSS < PBS/TPS. Al 30% de almidón, PBS/TPS tuvo una viscosidad mayor y PBS/TSS menor, mientras que al 50% PBS/TPS incremento significativamente y PBS/TSS tuvo un comportamiento muy similar.

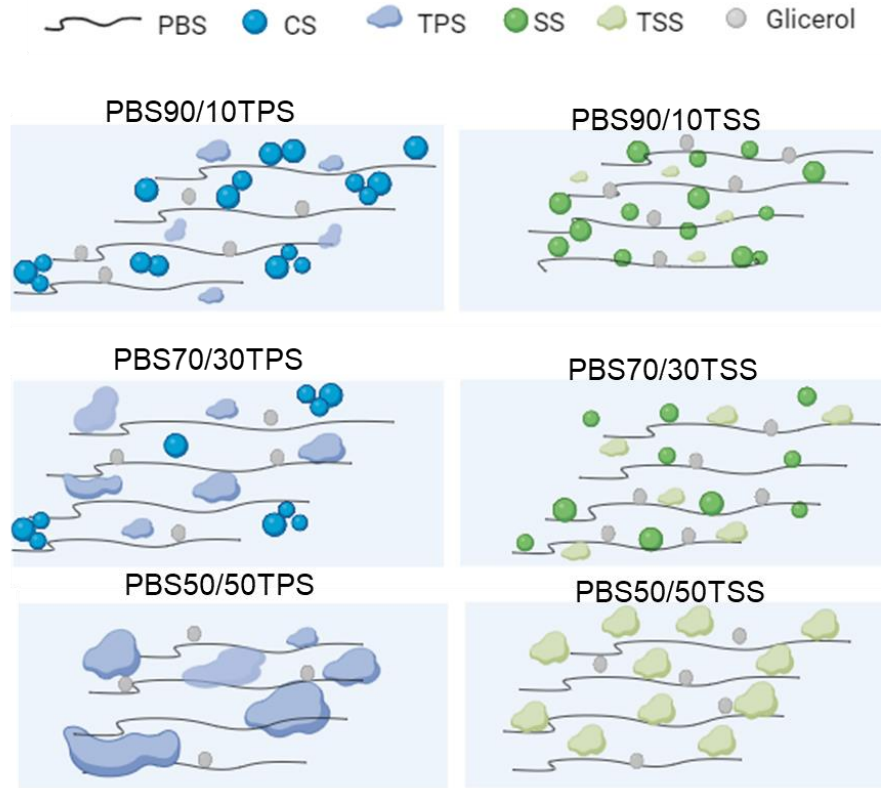
En la Figura 29 se ilustra el comportamiento de flujo de las mezclas en estado fundido. En PBS90/10TPS y PBS90/10TSS la presencia de partículas granulares actuaron como lubricantes entre las cadenas de PBS favoreciendo la orientación de las mismas y una menor viscosidad frente a PBS, pero TSS tuvo una mejor distribución (como se muestra en la figura) y mayor reducción en la viscosidad. Además, el glicerol pudo haber migrado al PBS aumentando el efecto lubricante. Por su parte, Esmaeili et al., (2019) reportaron que la migración de plastificante de la fase dispersa a la matriz contribuye a la disminución de la viscosidad en mezclas PLA/TPS. Lo anterior soporta lo explicado previamente donde el glicerol también interactúa con el poliéster.

PBS70/30TPS tiene una mayor cantidad de aglomerados de almidón termoplástico en comparación a la mezcla anterior lo que ocasiona un aumento en la viscosidad y unos pocos gránulos (figura 30). PBS70/30TSS tuvo menor viscosidad explicado por aglomerados de almidón más pequeños (mayor compatibilidad) y una mayor cantidad de gránulos que actuaron de igual manera como lubricantes. En estudios previos de mezclas PBAT/TPS con anhídrido maleico (MA) como agente compatibilizante mostraron un decrecimiento significativo de la viscosidad debido al efecto de plastificación del almidón sobre el poliéster (Bai et al., 2021) comportamiento muy similar al que se observó en este trabajo. El glicerol en estas mezclas también pudo actuar como agente plastificante reduciendo su viscosidad.

La adición del 50% de almidón tanto en las mezclas PBS/TPS como en PBS/TSS incrementó la viscosidad, ocasionado por aglomerados de almidón de mayor tamaño, mostrando que un alto contenido de almidón obstaculiza el flujo de las cadenas poliméricas de PBS. La alta viscosidad del almidón se debe al alto peso molecular, la estructura interna y la higroscopicidad. Cabe destacar que la mezcla PBS/TSS presento dominios de menor tamaño y con mejor distribución, lo que podría explicar porque esta mezcla presentó un comportamiento muy similar al PBS a pesar de que se adicionó un alto porcentaje de almidón, por lo que la silanización del almidón de acuerdo a los resultados de reología favoreció la compatibilidad y la interacción entre el PBS y el almidón.



**Figura 29.** Viscosidad de corte aparente versus velocidad de corte de mezclas PBS/almidón.

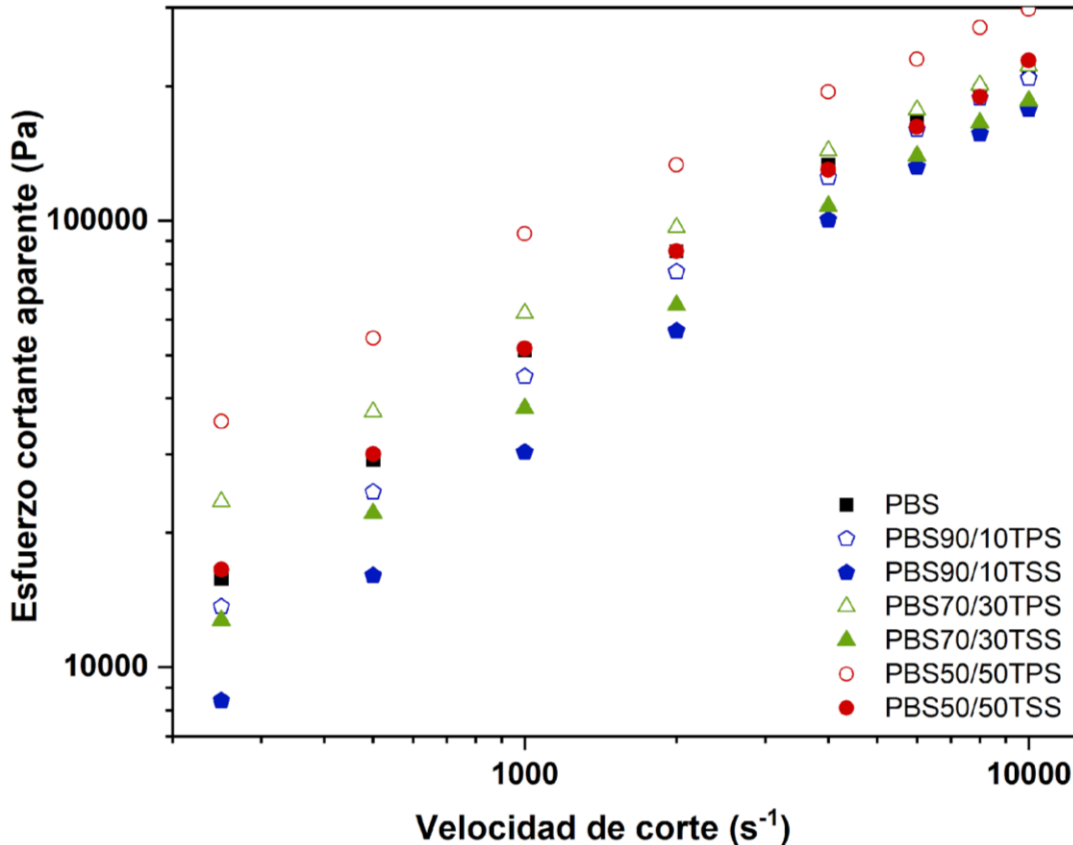


**Figura 30.** Ilustraciones esquemáticas del comportamiento de flujo en estado fundido de las mezclas PBS/almidón.

Desde un punto de vista industrial la disminución de la viscosidad que presentan las mezclas TSS puede ser favorable en aplicaciones específicas y técnicas de procesamiento como el moldeo por inyección, donde se requieren materiales con buen flujo de fusión (Gaidukova et al., 2021) y una mayor disponibilidad de estos materiales debido a la disminución de costos y la dependencia del PBS (Bai et al., 2021)

En la Figura 30 se muestran las curvas esfuerzo cortante vs velocidad de corte. Las mezclas con TPS requieren de un mayor esfuerzo cortante para lograr que el material fluya. El esfuerzo de corte requerido disminuye al incorporar TSS a la mezcla como efecto de una mejor compatibilidad. Donde PBS90/10TPS, PBS90/10TSS y PBS70/30TSS requieren esfuerzos de corte menores que PBS mientras que, PBS50/50TPS, PBS50/50TSS y PBS70/30TPS necesitan más altos esfuerzos para que fluya el material.





**Figura 31.** Esfuerzo de corte aparente versus velocidad de corte de mezclas PBS/almidón.

### 7.2.5 Propiedades mecánicas de las mezclas PBS/almidón

Desde la perspectiva de aplicación, las propiedades mecánicas son consideradas las propiedades físicas más importantes de los polímeros (Balani et al., 2015). El comportamiento mecánico de las mezclas es influenciado por la morfología, producto de las propiedades mecánicas de los componentes, su proporción en la mezcla, distribución, uso de compatibilizante y el contenido y tipo de plastificante, etc.

Se evaluó el desempeño mecánico del PBS y las mezclas PBS/TPS y PBS/TSS. En la Figura 31 se presenta el módulo de Young, relacionado con la rigidez del material. La morfología de las mezclas vario también en función del estado en que se encontraba el almidón (gránulo o almidón termoplástico). El PBS presentó un módulo de Young de 465 MPa y las mezclas con 10% de

almidón exhibieron un aumento del módulo respecto a PBS, 536 MPa para PBS90/10TPS, y 510 MPa en PBS90/10TSS. De acuerdo con los resultados SEM se pudo observar un mayor número de gránulos, que actuaron como carga en el PBS, por lo que un aumento en el módulo de Young es típico de la adición de una carga sobre una matriz polimérica (Liminana et al., 2018). Igualmente, un aumento de la cristalinidad puede incrementar este parámetro (Li et al., 2020), guardando relación con los resultados de POM, en donde el almidón en PBS90/10TPS tuvo un efecto de agente nucleante. Las partículas de almidón mostraron una morfología granular lo cual se traduce en una mejor habilidad para una mejor transferencia de esfuerzos cuando es usado en una mezcla, además de que son refuerzos biodegradables que mejoran las propiedades mecánicas y de barrera (Pal et al., 2023) .

A concentraciones mayores al 30% de almidón es notorio que el módulo de Young disminuye drásticamente a un 57.5% al 30% de almidón y 90.5 % a 50 % de la fase dispersa. Este comportamiento es explicado por el aumento en el tamaño de partícula del almidón termoplástico, la distribución de las fases, la poca adherencia entre los componentes y el bajo módulo de Young de los componentes. Además, la cristalinidad disminuyó en estas mezclas ya que el almidón limitó el ordenamiento de las cadenas de PBS aumentando la formación de zonas amorfas que decrecen la rigidez en ambas mezclas al igual que en reología en proporciones iguales de los componentes, el almidón es quien domina la propiedad evaluada. Entre PBS/TPS y PBS/TSS no se observó diferencia significativa ( $p < 0.5$ ) entre las diferentes proporciones.

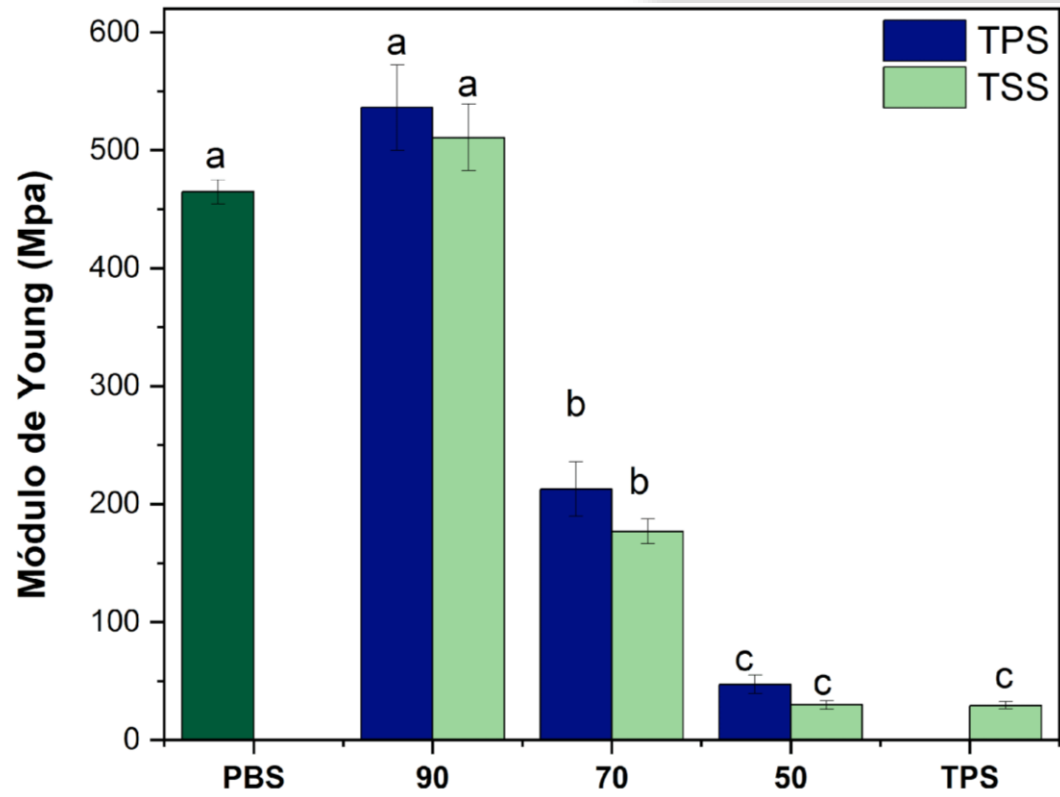
La fuerza a la tensión se define como el esfuerzo máximo al que puede ser sometido el material antes de su ruptura. En general, este parámetro (figura 32) disminuye con la reducción del contenido de PBS, debido a que la morfología de las mezclas varia como se explicó anteriormente en SEM y en el módulo de Young el PBS es más resistente a la tracción que el TPS y TSS.

El PBS presentó una fuerza a la tensión de 35.45 MPa y en PBS90/10TPS y PBS90/10TSS disminuyó a 26.1 y 23.9 MPa, respectivamente, la presencia de

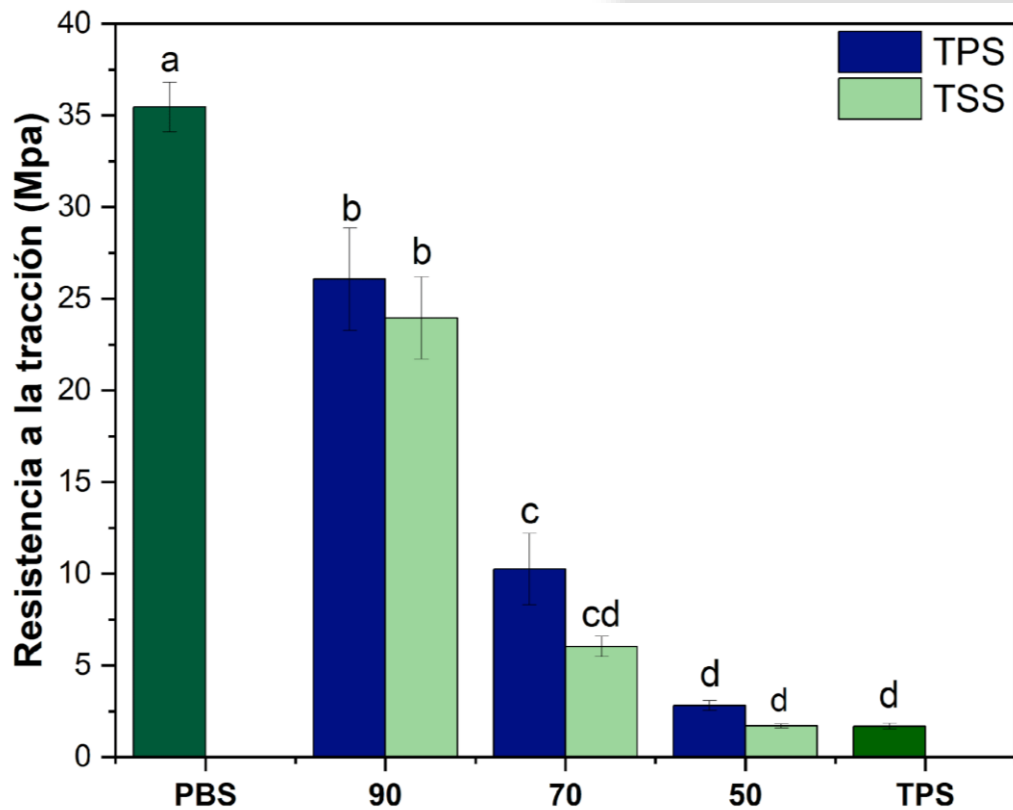
gránulos disminuye la resistencia del material ya que pueden actuar como puntos de concentración de tensión (Pal et al., 2023).

Las mezclas con 30% de almidón mostraron una notable disminución en la resistencia a la tracción hasta valores de 10.25 MPa para PBS70/30TSS y 6.03 MPa (lo que representa una disminución del 71 y 83 %, respectivamente). Este comportamiento evidencia de acuerdo a la morfología que hubo una mayor coalescencia de la fase de TPS y además la presencia de gránulos, no favorecen la distribución homogénea de los esfuerzos de tensión exhibiendo una baja resistencia a la rotura. La reducción más drástica de la fuerza a la tensión se observó a proporciones iguales de los componentes.

En conclusión, la morfología determinó el comportamiento mecánico de las mezclas, en función del contenido de almidón y su estado en la mezcla (gránulo o almidón termoplástico). Al 10% actuó como un agente reforzante al aumentar el módulo de Young, pero a mayores proporciones afectó las propiedades mecánicas del PBS, además el bajo grado de modificación no tuvo un efecto deseado en el comportamiento mecánico. Para un buen desempeño mecánico no se recomienda la adición de almidón mayor al 10%, a menos que incremente el grado de modificación.



**Figura 32.** Módulo de Young de las mezclas PBS/TPS y PBS/TSS.  
Letras diferentes en las barras indican diferencias significativas entre las muestras ( $p < 0.05$ )



**Figura 33.** Resistencia a la tracción de mezclas PBS/TPS y PBS/TSS. Letras diferentes entre las barras indican diferencias significativas entre las muestras ( $p < 0.05$ )

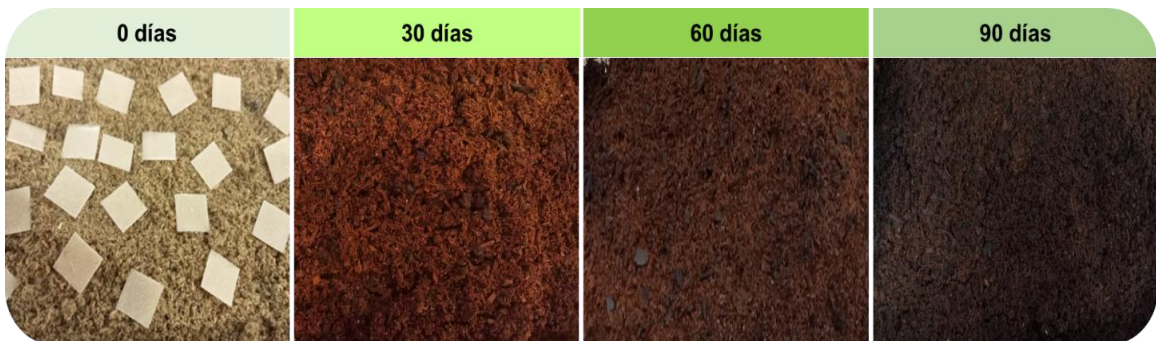
### 7.1 Evaluación de la desintegración de las mezclas PBS/almidón

Referente a la biodegradación de los biopolímeros, existen diferentes medios (ambiente marino, suelos y vertederos, composta casera, digestión anaeróbica o composta industrial) en los que se puede llevar a cabo la biodegradación de estos materiales. El PBS únicamente es biodegradable en composta industrial, mientras que el almidón es biodegradable en todos los medios (Gamage et al., 2022).

La biodegradabilidad de las mezclas PBS/almidón se evaluó a través de una prueba de compostaje a escala laboratorio llevada a cabo en un plazo de 3 meses, bajo la Norma ISO 20200, (2015). Durante la prueba se hicieron las siguientes observaciones:

### 1. Cambio en el color de la composta

La composta presentó un color amarillo claro al inicio de la prueba (figura 33), conforme transcurrió el tiempo de prueba, después de 30 días la tonalidad cambio a marrón claro, posteriormente a los 60 días, la composta presentó una coloración café claro y finalmente al término de la prueba se notó un color café oscuro, lo que confirma la transformación de los componentes o materiales utilizados para el desarrollo de la composta, este cambio en la coloración se debe a la maduración o transformación producto de la actividad microbiana



**Figura 34.** Proceso de maduración de la composta y comportamiento de la muestra PBS70/30TPS que representa el proceso general desarrollado bajo la norma ISO 20200.

### 2. Cambios en el tamaño de las muestras

Se observaron cambios macroscópicos de las muestras en función del tiempo, al iniciar y finalizar la prueba (Figuras 34 y 35). El tamaño de los fragmentos de las muestras después de la prueba de compostaje disminuyó para todas las muestras y en mayor medida con el aumento del contenido y la modificación del almidón. TPS y TSS no presentaron residuos al terminar la prueba lo que confirma la alta biodegradabilidad del almidón en un sistema de compostaje.



Figura 35. Cambios macroscópicos de la biodegradación del PBS, TPS y TSS.

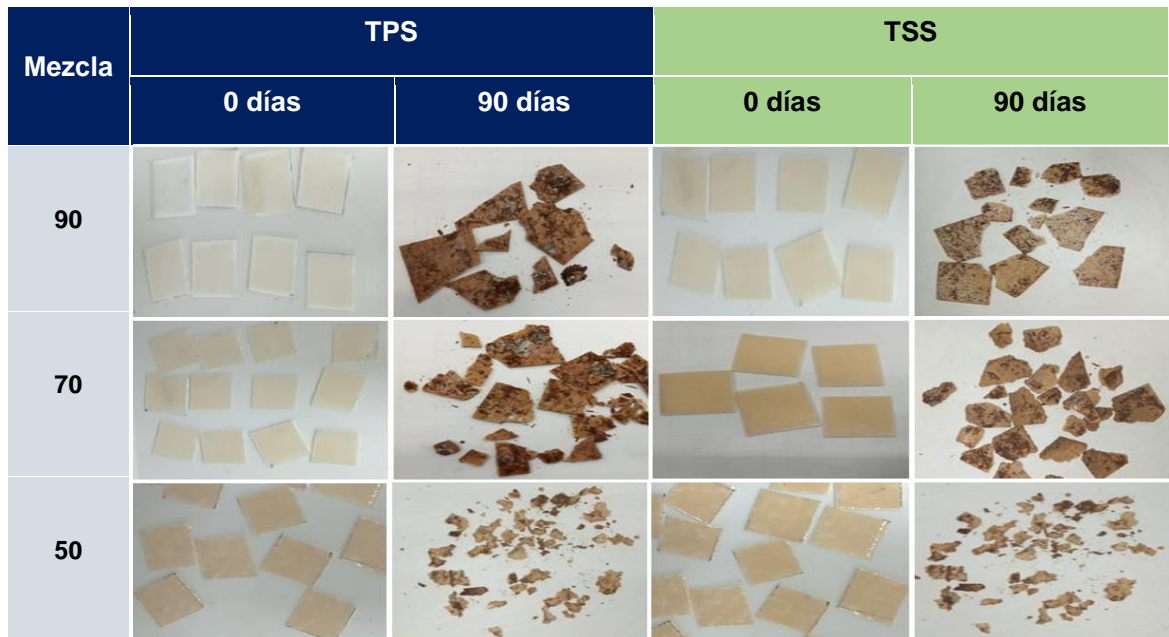
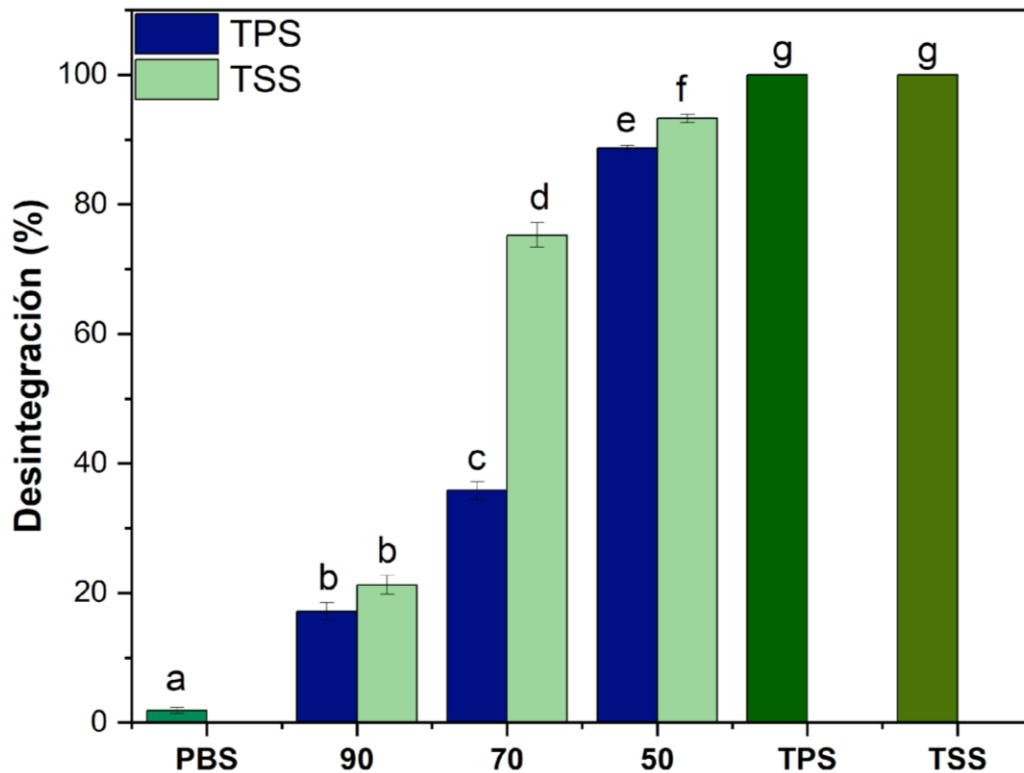


Figura 36. Aspectos macroscópicos de la biodegradación de las mezclas PBS/almidón.





**Figura 37.** Porcentaje de desintegración de las mezclas PBS/almidón. Letras diferentes en las barras indican diferencias significativas entre las muestras ( $p < 0.05$ )

Los resultados del grado de desintegración se muestran en la Figura 36. La incorporación del almidón al PBS, mostró un efecto favorecedor en el porcentaje de biodegradabilidad de un 2% para el PBS puro hasta un 93 y 90% PBS50/50TSS y PBS50/50TPS, mientras que la adición de un 30% de almidón aumentó el porcentaje de desintegración al 75 y 36% en PBS70/30TSS y PBS70/30TPS respectivamente. Las mezclas con 10% también exhibieron un incremento del 17% (PBS90/10TPS) y 22% (PBS90/10TSS).

Si bien el aumento del grado de desintegración se atribuyó a la adición de un componente altamente biodegradable existen otros factores que contribuyeron al incremento del porcentaje de degradación de las muestras tales como la compatibilidad y la cristalinidad de las mezclas. La mejora en la compatibilidad debido a la modificación por silanización aceleró la capacidad de desintegración ya que todas las mezclas PBS/TSS exhibieron un mayor

porcentaje de desintegración respecto a sus contrapartes, reflejando una mejor dispersión del almidón en la matriz de PBS (morfología más homogénea) además la inserción de grupos silano, podría reducir las interacciones inter e intramolecular del almidón, permitiendo la entrada y mantenimiento de agua lo que facilitó la acción microbiana de la composta (Colussi et al., 2017). Una distribución más homogénea del componente más biodegradable favorece una mayor área superficial para un mayor ataque microbiano (Dominici et al., 2020). Esto se fundamenta en los resultados del presente trabajo donde, por ejemplo, en la mezcla con 90% de PBS y 10% TSS, se desintegra un 10% (correspondiente al almidón) más un 12 % producto (correspondiente al PBS) y en la mezcla con 70% de PBS y 30% TSS, se desintegra un 30% (correspondiente al almidón) más un 45 % (correspondiente al PBS).

Estos resultados también se explican por la disminución en el ordenamiento o alineamiento de las cadenas del PBS (menor cristalinidad), debido a que las zonas amorfas son más accesibles para la biodegradación que las cristalinas (Massardier-Nageotte et al., 2006; Woolnough et al., 2008). Al 30 y 50% de almidón se restringe el ordenamiento de las cadenas del poliéster, como se evidenció en POM, DSC y DRX, lo cual también ayudó a una mayor desintegración del PBS.

Para considerar un material como biodegradable debe exhibir un grado de desintegración mínimo del 90% en un lapso no mayor a 6 meses (norma ISO 20200 y NMX-E-273-NYCE-2019), de acuerdo a los resultados obtenidos de porcentaje de desintegración únicamente las mezclas con 50 % de almidón, TPS y TSS son materiales biodegradables. El tiempo de prueba también es un factor que influye en el porcentaje de desintegración ya que se considera que las mezclas con 30% y 10 % de almidón, así como PBS podrían alcanzar el porcentaje de desintegración requerido en un lapso de tiempo mayor a los tres meses. En comparación con la desintegración de polímeros sintéticos los cuales tardan cientos de años en desintegrarse, estos materiales presentaron un mayor porcentaje de desintegración debido a su estructura.

El incremento del grado de desintegración de las mezclas debido al aumento del contenido de almidón y la mejora en la compatibilidad de las mezclas puede ser de gran utilidad para poder desarrollar materiales de empaque con un control en el tiempo de biodegradación de acuerdo a su aplicación contribuyendo a contrarrestar las problemáticas ambientales causadas por los polímeros sintéticos.

## VIII. CONCLUSIONES

La modificación del almidón mediante silanización se verificó mediante FTIR y  $^1\text{H}$ -RMN, con la aparición de un nuevo pico a  $1560\text{ cm}^{-1}$  asociado al grupo amino ( $-\text{NH}_2$ ) y un nuevo cambio químico alrededor de 1.6 a 2.0 ppm que se originó a partir de los protones de silano metileno, lo que indicó que los grupos funcionales del APTES se introdujeron con éxito en las cadenas del almidón.

La estructura cristalina del PBS en las mezclas es influenciada por el tipo de almidón (sin modificar o modificado) y su proporción, de acuerdo con los resultados DRX, DSC y POM. En el caso de las mezclas con TPS el almidón actuó como un agente nucleante debido a su baja compatibilidad, lo que provocó la cristalización heterogénea del PBS, dando como resultado un aumento de la  $T_c$ , una disminución de la  $\Delta H_c$  y un mayor número de aparición de entidades birrefringentes a más altas temperaturas durante el enfriamiento. Sin embargo, el efecto como agente nucleante en las mezclas con TSS, solo en PBS90/10TSS, fue menos notorio debido a una mejor compatibilidad con el PBS. En relación a la proporción de almidón a contenidos  $>30\%$ , la cristalinidad disminuye, el efecto como agente nucleante aumenta y se forman morfologías cristalinas menos estables y heterogéneas.

La incorporación de almidón silanizado mejora la compatibilidad de las mezclas mostrando una morfología más homogénea, con mayor adhesión interfacial, mejor distribución de las fases y menores tamaños de partícula según lo observado en las micrografías de SEM, en donde al disminuir el contenido de almidón en las mezclas disminuye la coalescencia, lo que favorece la dispersión e interacción entre el almidón y el poliéster. A contenidos mayores del  $>30\%$  de almidón se promueve la coalescencia de la fase dispersa, aumenta la separación de fases y la cantidad de almidón termoplástico.

Las mezclas PBS/TSS a contenidos menores al  $<50\%$  de almidón exhibieron una menor viscosidad en relación al PBS, mientras que PBS50/50TSS, el

comportamiento de flujo fue muy similar al del poliéster, ya que el almidón interviene como agente lubricante y la silanización favorece la disminución de la viscosidad inclusive con contenidos altos de almidón.

En el módulo de Young aumentó en comparación al PBS solo en aquellas mezclas que contenían un 10% de almidón indiferentemente del tipo de almidón, explicado por la morfología de las mezclas en donde a esta proporción se encontraron un mayor número de gránulos sin fundir que actuaron como agente reforzante. Por otro lado, a proporciones >10% las propiedades mecánicas resultantes tuvieron un comportamiento menor al esperado. Además, el bajo grado de modificación del almidón pudo haber incidido en no obtener el efecto deseado en el comportamiento mecánico.

El almidón presento un efecto favorecedor en mejorar la desintegración del PBS, lo cual podría ser de gran interés para aquellas aplicaciones donde se busque una rápida degradación del PBS además de que se podrían reducir los costos del poliéster debido a la adición de un componente de mayor acceso, más económico y de fácil extracción. El máximo porcentaje de degradación entre las mezclas lo presentó PBS50/50TSS con un valor de 93% frente a un 2% para PBS puro, el grado de biodegradación de las mezclas aumento a mayores contenidos de almidón.

Las mezclas PBS/TSS podrían llegar a ser una alternativa de interés en la industria del empaque debido a su buena estabilidad térmica, una cristalización más rápida, su baja viscosidad y una mayor biodegradación. La silanización fomenta una mejor compatibilidad entre el PBS y el almidón. Sin embargo, es importante optimizar el grado de modificación que permita incrementar en mayor grado la interacción entre los componentes para que se pueda adicionar almidón en las mezclas en contenidos mayores al 10%.

**IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Adewale, P., Shokrollahi, M., & Lam, E. (2022). Starch modification for non-food , industrial applications: Market intelligence and critical review. *Carbohydrate Polymers*, 291(April), 119590. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119590>
- Akonor, P. T., Osei Tutu, C., Arthur, W., Adjebeng-Danquah, J., Affrifah, N. S., Budu, A. S., & Saalia, F. K. (2023). Granular structure, physicochemical and rheological characteristics of starch from yellow cassava (*Manihot esculenta*) genotypes. *International Journal of Food Properties*, 26(1), 259–273. <https://doi.org/10.1080/10942912.2022.2161572>
- Area, M. R., Rico, M., Montero, B., Barral, L., Bouza, R., López, J., & Ramírez, C. (2019). Corn starch plasticized with isosorbide and filled with microcrystalline cellulose: Processing and characterization. *Carbohydrate Polymers*, 206(July), 726–733. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.055>
- Ayu, R. S., Khalina, A., Harmaen, A. S., Zaman, K., Jawaid, M., & Lee, C. H. (2018). Effect of modified tapioca starch on mechanical, thermal, and morphological properties of PBS blends for food packaging. *Polymers*, 10(11). <https://doi.org/10.3390/polym10111187>
- Badui Dergal, Salvador., & Valdés Martínez, S. Esther. (2006). *Química de los alimentos*. Pearson Education.
- Bai, J., Pei, H., Zhou, X., & Xie, X. (2021). Reactive compatibilization and properties of low-cost and high-performance PBAT/thermoplastic starch blends. *European Polymer Journal*, 143(December 2020), 110198. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110198>
- Balani, K., Verma, V., Agarwal, A., & Narayan, R. (2015). Physical, Thermal, and Mechanical Properties of Polymers. In *Biosurfaces* (pp. 329–344). John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9781118950623.app1>
- Cho, H. S., Moon, H. S., Kim, M., Nam, K., & Kim, J. Y. (2011). Biodegradability and biodegradation rate of poly(caprolactone)-starch blend and poly(butylene succinate) biodegradable polymer under aerobic and anaerobic environment. *Waste Management*, 31(3), 475–480. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.10.029>
- Colussi, R., Pinto, V. Z., El Halal, S. L. M., Biduski, B., Prietto, L., Castilhos, D. D., Zavareze, E. da R., & Dias, A. R. G. (2017). Acetylated rice starches films with different levels of amylose: Mechanical, water vapor barrier, thermal, and biodegradability properties. *Food Chemistry*, 221, 1614–1620. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.10.129>
- Da Róz, A. L., Carvalho, A. J. F., Gandini, A., & Curvelo, A. A. S. (2006). The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. *Carbohydrate Polymers*, 63(3), 417–424. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.09.017>

- Dominici, F., Gigli, M., Armentano, I., Genovese, L., Luzi, F., Torre, L., Munari, A., & Lotti, N. (2020). Improving the flexibility and compostability of starch/poly(butylene cyclohexanedicarboxylate)-based blends. *Carbohydrate Polymers*, 246. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116631>
- Duc, V. M., & Giang, N. C. (2021). Morphology and properties of polybutylene succinic and cassava starch blend: Effect of esterification catalysts on graft copolymer formation. *Vietnam Journal of Chemistry*, 59(1), 90–97. <https://doi.org/10.1002/vjch.202000127>
- Esmaeili, M., Pircheraghi, G., & Bagheri, R. (2017). Optimizing the mechanical and physical properties of thermoplastic starch via tuning the molecular microstructure through co-plasticization by sorbitol and glycerol. *Polymer International*, 66(6), 809–819. <https://doi.org/10.1002/pi.5319>
- Furushima, Y., Schick, C., & Toda, A. (2018). Crystallization, recrystallization, and melting of polymer crystals on heating and cooling examined with fast scanning calorimetry. In *Polymer Crystallization* (Vol. 1, Issue 2). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/pcr2.10005>
- Gaidukova, G., Platnieks, O., Aunins, A., Barkane, A., Ingrao, C., & Gaidukovs, S. (2021). Spent coffee waste as a renewable source for the production of sustainable poly(butylene succinate) biocomposites from a circular economy perspective. In *RSC Advances* (Vol. 11, Issue 30, pp. 18580–18589). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d1ra03203h>
- Gamage, A., Liyanapathirana, A., Manamperi, A., Gunathilake, C., Mani, S., Merah, O., & Madhujith, T. (2022). Applications of Starch Biopolymers for a Sustainable Modern Agriculture. In *Sustainability (Switzerland)* (Vol. 14, Issue 10). MDPI. <https://doi.org/10.3390/su14106085>
- Hao, Y., Chen, Y., Xia, H., & Gao, Q. (2019). Surface chemical functionalization of starch nanocrystals modified by 3-aminopropyl triethoxysilane. *International Journal of Biological Macromolecules*, 126, 987–993. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.200>
- Herlina, M., Hasya, H. N. L., Lestari, Z. I., Cahyana, Y., Arifin, H. R., & Nurhasanah, S. (2022). Study of Changes in Crystallinity and Functional Properties of Modified Sago Starch (Metroxylon sp.) Using Physical and Chemical Treatment. *Polymers*, 14(22), 4845. <https://doi.org/10.3390/polym14224845>
- Homklin, R., & Hongsriphan, N. (2013). Mechanical and thermal properties of PLA/PBS cocontinuous blends adding nucleating agent. *Energy Procedia*, 34, 871–879. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.824>
- Huneault, M. A., & Li, H. (2007). Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. *Polymer*, 48(1), 270–280. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.11.023>
- Imre, B., García, L., Puglia, D., & Vilaplana, F. (2019). Reactive compatibilization of plant polysaccharides and biobased polymers: Review on current strategies, expectations



- and reality. *Carbohydrate Polymers*, 209(December), 20–37. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.12.082>
- Imre, B., & Pukánszky, B. (2013). Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. *European Polymer Journal*, 49(6), 1215–1233. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.01.019>
- Khanjanzadeh, H., Behrooz, R., Bahramifar, N., Gindl-altmutter, W., Bacher, M., Edler, M., & Griesser, T. (2018). Surface chemical functionalization of cellulose nanocrystals by 3-aminopropyltriethoxysilane. *International Journal of Biological Macromolecules*, 106, 1288–1296. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.136>
- Lambert, S., & Wagner, M. (2017). Environmental performance of bio-based and biodegradable plastics: The road ahead. *Chemical Society Reviews*, 46(22), 6855–6871. <https://doi.org/10.1039/c7cs00149e>
- Li, J., Luo, X., Lin, X., & Zhou, Y. (2013). *Comparative study on the blends of PBS / thermoplastic starch prepared from waxy and normal corn starches*. 831–839. <https://doi.org/10.1002/star.201200260>
- Li, J., Zhu, Z., Li, T., Peng, X., Jiang, S., & Turng, L. S. (2020). Quantification of the Young's modulus for polypropylene: Influence of initial crystallinity and service temperature. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(16). <https://doi.org/10.1002/app.48581>
- Liminana, P., Garcia-Sanoguera, D., Quiles-Carrillo, L., Balart, R., & Montanes, N. (2018). Development and characterization of environmentally friendly composites from poly(butylene succinate) (PBS) and almond shell flour with different compatibilizers. *Composites Part B: Engineering*, 144, 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.031>
- Liu, D., Qi, Z., Zhang, Y., Xu, J., & Guo, B. (2015). *Poly ( butylene succinate ) ( PBS ) / ionic liquid plasticized starch blends : Preparation , characterization , and properties*. 802–809. <https://doi.org/10.1002/star.201500060>
- Liu, L., Yu, Y., & Song, P. (2013). Improved mechanical and thermal properties of polypropylene blends based on diethanolamine-plasticized corn starch via in situ reactive compatibilization. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(46), 16232–16238. <https://doi.org/10.1021/ie4025243>
- Lomelí-Ramírez, M. G., Barrios-Guzmán, A. J., García-Enriquez, S., de Jesús Rivera-Prado, J., & Manríquez-González, R. (2014). Chemical and Mechanical Evaluation of Bio-composites Based on Thermoplastic Starch and Wood Particles Prepared by Thermal Compression. *BioResources*, 9(2), 2960–2974. <https://doi.org/10.15376/biores.9.2.2960-2974>
- Luo, F. xing, Huang, Q., Fu, X., Zhang, L. xing, & Yu, S. juan. (2009). Preparation and characterisation of crosslinked waxy potato starch. *Food Chemistry*, 115(2), 563–568. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.12.052>
- Martinez Villadiego, K., Arias Tapia, M. J., Useche, J., & Escobar Macías, D. (2022). Thermoplastic Starch (TPS)/Polylactic Acid (PLA) Blending Methodologies: A

- Review. *Journal of Polymers and the Environment*, 30(1), 75–91. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02207-1>
- Martins, A. B., Silveira, A. M., Morisso, F. D. P., & Santana, R. M. C. (2021). Gelatinized and nongelatinized starch/pp blends: effect of starch source and carboxylic and incorporation. *Journal of Polymer Research*, 28(1). <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02372-2>
- Masina, N., Choonara, Y. E., Kumar, P., du Toit, L. C., Govender, M., Indermun, S., & Pillay, V. (2017). A review of the chemical modification techniques of starch. *Carbohydrate Polymers*, 157, 1226–1236. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.094>
- Massardier-Nageotte, V., Pestre, C., Cruard-Pradet, T., & Bayard, R. (2006). Aerobic and anaerobic biodegradability of polymer films and physico-chemical characterization. *Polymer Degradation and Stability*, 91(3), 620–627. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.02.029>
- Medina, J., & Salas, J. (2008). Morphological Characterization of Native Starch Granule: Appearance, Shape, Size and its Distribution. *Revista de Ingeniería*, 27, 56–62.
- Mendes, J. F., Paschoalin, R. T., Carmona, V. B., Sena Neto, A. R., Marques, A. C. P., Marconcini, J. M., Mattoso, L. H. C., Medeiros, E. S., & Oliveira, J. E. (2016). Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. *Carbohydrate Polymers*, 137(June 2018), 452–458. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.093>
- Muthuraj, R., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2018). Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review. In *Journal of Applied Polymer Science* (Vol. 135, Issue 24). <https://doi.org/10.1002/app.45726>
- Nanda, S., & Berruti, F. (2021). A technical review of bioenergy and resource recovery from municipal solid waste. *Journal of Hazardous Materials*, 403(August 2020), 123970. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123970>
- Nanda, S., Patra, B. R., Patel, R., Bakos, J., & Dalai, A. K. (2022). Innovations in applications and prospects of bioplastics and biopolymers: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 20(1), 379–395. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01334-4>
- Nasseri, R., Ngunjiri, R., Moresoli, C., Yu, A., Yuan, Z., & Xu, C. (Charles). (2020). Poly(lactic acid)/acetylated starch blends: Effect of starch acetylation on the material properties. *Carbohydrate Polymers*, 229(October 2019), 115453. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115453>
- Nazrin, A., Sapuan, S. M., Zuhri, M. Y. M., Ilyas, R. A., Syafiq, R., & Sherwani, S. F. K. (2020). Nanocellulose Reinforced Thermoplastic Starch (TPS), Polylactic Acid (PLA), and Polybutylene Succinate (PBS) for Food Packaging Applications. In *Frontiers in Chemistry* (Vol. 8). Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00213>

- Norma ISO 20200 (1). (2015). *International Organization for Standardization, Plásticos: determinación del grado de degradación de materiales plásticos en condiciones de compostaje simuladas en una prueba a escala de laboratorio.*
- Ohkita, T., & Lee, S. H. (2005). Crystallization behavior of poly(butylene succinate)/corn starch biodegradable composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 97(3), 1107–1114. <https://doi.org/10.1002/app.21741>
- Pal, A. K., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2023). Silane treated starch dispersed PBAT/PHBV-based composites: Improved barrier performance for single-use plastic alternatives. *International Journal of Biological Macromolecules*, 229, 1009–1022. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.12.141>
- Palanikumar, L., Al-Hosani, S., Kalmouni, M., Nguyen, V. P., Ali, L., Pasricha, R., Barrera, F. N., & Magzoub, M. (2020). pH-responsive high stability polymeric nanoparticles for targeted delivery of anticancer therapeutics. *Communications Biology*, 3(1), 1–17. <https://doi.org/10.1038/s42003-020-0817-4>
- Pérez, S., & Bertoft, E. (2010). The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. *Starch/Staerke*, 62(8), 389–420. <https://doi.org/10.1002/star.201000013>
- Phua, Y. J., Chow, W. S., & Mohd Ishak, Z. A. (2011). The hydrolytic effect of moisture and hygrothermal aging on poly(butylene succinate)/organo-montmorillonite nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 96(7), 1194–1203. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.04.017>
- Phua, Y. J., Chow, W. S., & Mohd Ishak, Z. A. (2013). Reactive processing of maleic anhydride-grafted poly(butylene succinate) and the compatibilizing effect on poly(butylene succinate) nanocomposites. *Express Polymer Letters*, 7(4), 340–354. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2013.31>
- Plueddemann, E. P., & Plueddemann, E. P. (1982). *3 Aqueous Solutions of Silane Coupling Agents 3.1. Introduction.*
- Pozo, C., Rodríguez-Llamazares, S., Bouza, R., Barral, L., Castaño, J., Müller, N., & Restrepo, I. (2018). Study of the structural order of native starch granules using combined FTIR and XRD analysis. *Journal of Polymer Research*, 25(12). <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1651-y>
- Ramanjaneyulu, B., Venkatachalapathi, N., & Prasanthi, G. (2019). Testing and characterization of binary and ternary blends with poly (lactic acid), acrylonitrile-butadiene-styrene and tapioca cassava starch powder. *Materials Today: Proceedings*, 27(October), 2183–2186. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.09.092>
- Robles, E., Csóka, L., & Labidi, J. (2018). Effect of reaction conditions on the surface modification of cellulose nanofibrils with aminopropyl triethoxysilane. *Coatings*, 8(4). <https://doi.org/10.3390/coatings8040139>
- Rosenboom, J. G., Langer, R., & Traverso, G. (2022). Bioplastics for a circular economy. *Nature Reviews Materials*, 7(2), 117–137. <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00407-8>

- Salgado-Delgado, L.-P. (2022). *Chemical modification of rice (Oryza sativa) and potato (Solanum tuberosum) starches by silanization*. 21(3), 1–12.
- Shaikh, F., Ali, T. M., Mustafa, G., & Hasnain, A. (2019). Comparative study on effects of citric and lactic acid treatment on morphological, functional, resistant starch fraction and glycemic index of corn and sorghum starches. *International Journal of Biological Macromolecules*, 135, 314–327. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.115>
- Silaket, P., Chatakanonda, P., Tran, T., Wansuksri, R., & Piyachomkwan, K. (2014). *Thermal properties of esterified cassava starches and their maltodextrins in various water systems*. 1022–1032. <https://doi.org/10.1002/star.201400079>
- Silva, A. L., Rocha, M., & Coutinho, F. (2002). Study of rheological behavior of elastomer/polypropylene blends. In *Polymer Testing* (Vol. 21). [www.elsevier.com/locate/polytest](http://www.elsevier.com/locate/polytest)
- Thakur, S., Chaudhary, J., Sharma, B., Verma, A., Tamulevicius, S., & Thakur, V. K. (2018). Sustainability of bioplastics: Opportunities and challenges. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 13, 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.04.013>
- Van Soest, J. J. G., Hulleman, S. H. D., De Wit, D., & Vliegthart, J. F. G. (1996). Crystallinity in starch bioplastics. *Industrial Crops and Products*, 5(1), 11–22. [https://doi.org/10.1016/0926-6690\(95\)00048-8](https://doi.org/10.1016/0926-6690(95)00048-8)
- Velmathi, S., Nagahata, R., Sugiyama, J. I., & Takeuchi, K. (2005). A rapid eco-friendly synthesis of poly(butylene succinate) by a direct polyesterification under microwave irradiation. *Macromolecular Rapid Communications*, 26(14), 1163–1167. <https://doi.org/10.1002/marc.200500176>
- Verma, R., Vinoda, K. S., Papireddy, M., & Gowda, A. N. S. (2016). Toxic Pollutants from Plastic Waste- A Review. *Procedia Environmental Sciences*, 35, 701–708. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.07.069>
- Wang, W., Zhang, G., Zhang, W., Guo, W., & Wang, J. (2013). Processing and Thermal Behaviors of Poly (Butylene Succinate) Blends with Highly-Filled Starch and Glycerol. *Journal of Polymers and the Environment*, 21(1), 46–53. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0505-7>
- Waterschoot, J., Gomand, S. V., Fierens, E., & Delcour, J. A. (2015). Production, structure, physicochemical and functional properties of maize, cassava, wheat, potato and rice starches. *Starch/Staerke*, 67(1–2), 14–29. <https://doi.org/10.1002/star.201300238>
- Wei, B., Sun, B., Zhang, B., Long, J., Chen, L., & Tian, Y. (2016a). Synthesis, characterization and hydrophobicity of silylated starch nanocrystal. *Carbohydrate Polymers*, 136, 1203–1208. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.025>
- Wei, B., Sun, B., Zhang, B., Long, J., Chen, L., & Tian, Y. (2016b). Synthesis, characterization and hydrophobicity of silylated starch nanocrystal. *Carbohydrate Polymers*, 136, 1203–1208. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.025>

- Woolnough, C. A., Charlton, T., Yee, L. H., Sarris, M., & Foster, L. J. R. (2008). Surface changes in polyhydroxyalkanoate films during biodegradation and biofouling. *Polymer International*, 57(9), 1042–1051. <https://doi.org/10.1002/pi.2444>
- Xu, J., Chen, Y., Tian, Y., Yang, Z., Zhao, Z., Du, W., & Zhang, X. (2021). Effect of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium halide on the structure and tensile property of PBS/corn starch blends. *International Journal of Biological Macromolecules*, 172, 170–177. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.01.062>
- Yan, Y., & Dou, Q. (2021). Effect of Peroxide on Compatibility, Microstructure, Rheology, Crystallization, and Mechanical Properties of PBS/Waxy Starch Composites. *Starch/Staerke*, 73(3–4). <https://doi.org/10.1002/star.202000184>
- Yang, J., Xu, S., Wang, W., Ran, X., Chee, Y., Sui, X., Wei, Y., Wang, R., & Al-hada, N. M. (2023). Preparation and characterization of bioplastics from silylated cassava starch and epoxidized soybean oils. *Carbohydrate Polymers*, 300(August 2022), 120253. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120253>
- Yasuniwa, M., & Satou, T. (2002). Multiple melting behavior of poly(butylene succinate). I. Thermal analysis of melt-crystallized samples. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 40(21), 2411–2420. <https://doi.org/10.1002/polb.10298>
- Yin, Q., Chen, F., Zhang, H., & Liu, C. (2015). Fabrication and characterisation of thermoplastic starch/poly(butylene succinate) blends with maleated poly (butylene succinate) as compatibiliser. *Plastics, Rubber and Composites*, 44(9), 362–367. <https://doi.org/10.1179/1743289815Y.0000000031>
- Yun, I. S., Hwang, S. W., Shim, J. K., & Seo, K. H. (2016). A study on the thermal and mechanical properties of poly (butylene succinate)/thermoplastic starch binary blends. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing - Green Technology*, 3(3), 289–296. <https://doi.org/10.1007/s40684-016-0037-z>
- Zeng, J. B., Jiao, L., Li, Y. D., Srinivasan, M., Li, T., & Wang, Y. Z. (2011). Bio-based blends of starch and poly(butylene succinate) with improved miscibility, mechanical properties, and reduced water absorption. *Carbohydrate Polymers*, 83(2), 762–768. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.08.051>
- Zhang, H.-L., Sun, X.-H., Chen, Q.-Y., Ren, M.-Q., Zhang, Z.-H., Zhang, H.-F., & Mo, Z.-S. (2007). Chinese Journal of Polymer Science MISCIBILITY, CRYSTALLIZATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF PPC/PBS BLENDS \*. In *Chinese Journal of Polymer Science* (Vol. 25, Issue 6). [www.worldscientific.com](http://www.worldscientific.com)
- Zia-ud-Din, Xiong, H., & Fei, P. (2017). Physical and chemical modification of starches: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 57(12), 2691–2705. <https://doi.org/10.1080/10408398.2015.1087379>