ISBN: 978-628-96613-1-6. ISSN: 2414-6390. Digital Object Identifier: https://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2025.1.1.1736

Modified avocado seed starch and pineapple crown cellulose for the production of biofilms: Tensile strength, deformation and rigidity

Danny Chávez Novoa[1]*; Daniel Martínez-Cerna[1]; Iván Eugenio Vásquez Alfaro[1]; Dionicio Otiniano Méndez[1]; Corali Palomino Becerra[1]; Alex Fabián Díaz Díaz[1]; Sofía Terrones Abanto[1].
[1]Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional de Trujillo, Perú, dchavez@unitru.edu.pe, dmartinezc@unitru.edu.pe, ivasqueza@unitru.edu.pe, sotiniano@unitru.edu.pe, cmpalominob@unitru.edu.pe, adiazd@unitru.edu.pe, sterrones@unitru.edu.pe.

*corresponding autor:
dchavez@unitru.edu.pe

Abstract*– In this work, fruit waste was used as a source of raw material to produce biodegradable materials. Starch was extracted from avocado seeds (Persea Americana Mill) and cellulose from pineapple crowns (Ananas comosus) to produce biofilms. The research focused on studying the effect of the percentage of microcellulose and plasticizer on the tensile strength, deformation and rigidity of biofilms based on modified starch reinforced with cellulose microfibers (45, 50 and 55%;). Starch and cellulose were extracted by wet extraction and treatments (alkaline and acid), respectively. The shaping method used for the biofilms was solution fusion and glycerin was used as a plasticizer at doses of 20, 25 and 30%. The results showed maximum tensile strength and stiffness values of 12.1 MPa and 54.1 MPa respectively; in films reinforced with 55% cellulose and plasticized with 20% glycerin, although the maximum percentage deformation (42.6%) was reached in biofilms with 50% cellulose and 25% glycerin. Meanwhile, the lowest tensile strength values (7.2 MPa) were achieved with 45% cellulose and 30% glycerin, while the lowest stiffness (18.6 MPa) was achieved with 50% cellulose and 25 % glycerin, and the minimum deformation was 22% with 45% cellulose and 20% glycerin. It was concluded that as the weight percentage of cellulose increases up to 55% in the biofilms, the average values of tensile strength and stiffness increase, On the contrary, as the weight percentage of glycerin increases up to 25%, the tensile strength and rigidity decrease; Regarding the percentage deformation of the biofilms, they presented an inverse effect. This study aimed to expand research on biofilms used as biodegradable packaging.

Keywords*—biofilm, starch, avocado seed, pineapple crown, cellulose microfiber.

Almidón modificado de semillas de palta y celulosa de corona de piña para elaboración de biopelículas: Resistencia a la tensión, deformación y rigidez

Danny Chávez Novoa[1]*; Daniel Martínez-Cerna[1]; Iván Eugenio Vásquez Alfaro[1]; Dionicio Otiniano Méndez[1]; Corali Palomino Becerra[1]; Alex Fabián Díaz Díaz[1]; Sofía Terrones Abanto[1].
[1]Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional de Trujillo, Perú, dchavez@unitru.edu, pedmartinezc@unitru.edu.pe,ivasqueza@unitru.edu.pe, sotiniano@unitru.edu.pe, cmpalominob@unitru.edu.pe, adiazd@unitru.edu.pe, sterrones@unitru.edu.pe.

*corresponding autor:
dchavez@unitru.edu.pe

Resumen– ***En este trabajo se usó residuos de frutos como fuente de obtención de materia prima para elaborar materiales biodegradables. En esa perspectiva se extrajo almidón de semilla de palta (Persea americana Mill) y celulosa de corona de piña (Ananas comosus) para elaborar biopelículas. La investigación se centró en estudiar el efecto del porcentaje de microcelulosa y plastificante sobre la resistencia a la tracción, la deformación y rigidez de biopelículas a base de almidón modificado reforzado con microfibras de celulosa (45, 50 y 55 %;). El almidón y la celulosa se extrajeron mediante vía húmeda y tratamientos (alcalinos y ácido) respectivamente. El método de conformación usado para las biopelículas fue el de fusión en solución y se usó glicerina como plastificante en dosis de 20, 25 y 30 %. Los resultados arrojaron valores máximos de resistencia a la tracción y rigidez de 12,1 MPa y 54,1 MPa respectivamente; en películas reforzadas con 55% de celulosa y plastificadas al 20% de glicerina, aunque la máxima deformación porcentual (42,6%) se alcanzó en biopelículas con 50% de celulosa y 25 % de glicerina. En tanto se consiguieron los valores más bajos de resistencia a la tracción (7,2 MPa) con 45% de celulosa y 30% de glicerina, mientras que la más baja rigidez (18,6 MPa) resultó con 50% de celulosa y 25% de glicerina, y la deformación mínima fue 22 % con 45% de celulosa y 20% de glicerina. Se concluyó que a medida que aumenta el porcentaje en peso de celulosa hasta el 55% en las biopelículas los valores promedio de resistencia a la tracción y rigidez aumentan, por lo contrario, a medida que se aumenta el porcentaje en peso de glicerina hasta un 25%, la resistencia a la tracción y rigidez disminuyen; en cuanto a la deformación porcentual de las biopelículas presentaron un efecto inverso. Este estudio tuvo como propósito ampliar la investigación sobre biopelículas utilizadas como empaques biodegradables.***

Palabras claves: Biopelículas, almidón, semilla de palta, corona de piña, microfibra de celulosa.

I. Introducción

La investigación sobre plásticos de base biológica se centra en entornos más ecológicos y sostenibles con un menor impacto en el medio ambiente [1]. Las preocupaciones sobre la degradación ambiental y los inconvenientes asociados con la sostenibilidad de los recursos de petróleo que se agotan rápidamente y que se utilizan para fabricar plásticos convencionales, han llevado a la comunidad científica a centrarse en el desarrollo y producción de materiales ecológicos y novedosos que sean totalmente biodegradables y derivados de recursos renovables de origen vegetal [2].

El uso de desechos orgánicos de origen biológico no solo limitará nuestra dependencia de los cultivos agrícolas, sino que también puede ayudar en el manejo de desechos sólidos de manera efectiva [3]. En esta misma perspectiva, los subproductos agrícolas o agroindustriales pueden suministrar polímeros naturales, tales como almidón y celulosa, necesarios para la elaboración de bioplásticos, aunque si no son apropiadamente aprovechados pueden generan costos de eliminación de desechos y contaminación a través de la incineración [4].

Las fibras lignocelulósicas son biorecursos naturales más importantes del mundo, muestran un potencial extraordinario para disminuir el consumo de energía y mejorar la biodegradabilidad al reemplazar las fibras sintéticas en los bioplásticos. Se pueden mejorar las propiedades de las fibras lignocelulósicas con tratamientos que generalmente eliminan la lignina [5].

El componente principal, de los bioplásticos es el almidón como matriz. El almidón es un material renovable, abundante y económico; que se usa en diversas aplicaciones en forma de películas biodegradables. Estudios han determinado que se podrían mejorar las propiedades mecánicas de los biocompuestos al incorporar partículas de fibra celulósica en una matriz polimérica. Las adiciones de celulosa han demostrado ser un material prometedor, [6].

En el Perú existen muchos productos agroindustriales, dentro de los cuales se encuentran la palta y la piña que son fundamentalmente fuente alimentaria. Estos frutos generan residuos posconsumo como semillas de palta y coronas de pina, conteniendo biopolímeros que son poco aprovechados. En este sentido, se puede dar una mejor valorización a estos residuos pudiendo ser usados como insumo para fabricar nuevos materiales bioplásticos con potencial aplicación en la industria de empaques y/o embalajes. La industria de

bioplásticos no se ha desarrollado convenientemente; por ello, la presente investigación propuso elaborar biopelículas de almidón extraído de semilla de palta y celulosa obtenida de coronas de piña, analizando sus propiedades mecánicas de tracción con la finalidad de ser utilizados como producto de embalaje y/o empaque.

La literatura científica reporta algunos artículos de investigación sobre almidón de semilla de palta y celulosa a partir de corona de piña, pero hay poca información que integren estos dos componentes en la elaboración de biopelículas. Algunos estudios han reportado resistencias a la tracción entre 1.5MPa y 3.5 MPa, capacidades de deformación porcentual entre 3.1% y 21.3% y módulo elástico entre 10.1 MPa y 63.5 MPa en bioplásticos de almidón extraídas de diversas fuentes como de papa, yuca y aguacate reforzadas con celulosa proveniente de palma de azúcar y cáscara de aguacate y bagazo de caña, [7-12]

Las semillas de palta son consideradas un desecho agroindustrial y fuente de contaminación. Sin embargo, estos subproductos tienen un gran potencial para la obtención de harinas y almidones no convencionales [13]. El uso de nuevas tecnologías y materiales ha demostrado ser alternativas de minimización [14]. Estas semillas contienen almidón, que es el polisacárido más abundante luego de la celulosa y está compuesto de moléculas de glucosa unidas por enlaces glucosídicos, encontrándose en raíces de plantas, tallos, semillas de cultivos, etc. Está disponible en forma de gránulos y consta de dos macromoléculas: amilopectina y amilosa. El almidón tiene tres arreglos estructurales, unidades de α-glucosa, forma lineal y ramificada. La característica de la cristalinidad se debe principalmente a la presencia de una disposición estructural ramificada y lineal con la amilosa y la amilopectina. El almidón suele hincharse si se calienta con una cantidad excesiva de agua, [15].

La corona superior de una fruta de piña representa alrededor del 10 al 25% de su peso total. Estos residuos de biomasa están compuestos por polímeros de celulosa, hemicelulosa y lignina [16]. Las fibras a base de celulosa se someten a un proceso de mercerización que conduce a la fibrilación, donde el haz de fibras se divide en fibras más pequeñas, reduciendo el diámetro de las fibras, [17]. Es el principal biopolímero presente en la tierra, por lo que tiene un gran potencial para producción de biopelículas. Desde un punto de vista químico, la celulosa es un homopolímero lineal polidisperso que consta de unidades de D-glucosa con enlaces glucosídicos β (1-4), que da como resultado a un polímero sindiotáctico lineal con grupos hidroxilo en disposición ecuatorial. La mercerización es la práctica de sumergir las fibras en una solución acuosa alcalina con agua para romper los enlaces de hidrógeno en la red, este efecto aumenta la rugosidad de la superficie de la fibra y mejora su entrelazamiento con una matriz polimérica. El tratamiento alcalino elimina cierto contenido de cera, lignina y aceites que recubren la superficie de las fibras. El blanqueo con hipoclorito de sodio (NaClO) es uno de los procesos de tratamiento químico más económicos, esto aumenta la naturaleza hidrofílica en la superficie de la fibra al eliminar las impurezas hidrofóbicas [14].

El objetivo de este trabajo fue determinar la influencia del porcentaje peso de celulosa (45, 50 y 55 %) y del porcentaje peso de glicerina (20, 25 y 30 %) sobre la resistencia a la tracción, la deformación y la rigidez de biopelículas de almidón modificado de semillas de palta, permitiendo identificar la mejor combinación de niveles de los factores de estudio para conseguir una adecuada procesabilidad de las biopelículas y ser empleado como material de empaque.

II. Materiales y Métodos

A. Material de estudio

El universo muestral estuvo constituido por películas bioplásticas de almidón modificado reforzadas con celulosa. De las cuáles se consideraron 45 muestras rectangulares (100 mm x 15 mm) para el ensayo de resistencia, deformación y rigidez en tracción (incluidas 5 repeticiones por nivel) de acuerdo con ASTM D882-12. Además, se incluyeron 15 muestras adicionales para ensayos de control, preparadas sin refuerzo, para los 3 porcentajes de plastificante.

B. Procedimiento experimental

1. Obtención de almidón de semilla de palta

1.1. Selección y triturado de la semilla

Se recolectaron 8 Kg de semilla procedente de frutos de palta-variedad fuerte cosechados en Salpo – Otuzco - La Libertad-Perú. Las semillas se lavaron con agua potable y secaron a 40 °C por 24 h. Luego se cortaron en fragmentos de 1cm^3 (Fig. 1), triturados en molino y sumergidos en solución de bisulfito de sodio al 0,2 % por 2 h para evitar pardeamiento (oxidación enzimática) [18].

1.2. Batido

Las semillas se batieron en una licuadora industrial marca Bosch por 8 min en solución acuosa de bisulfito de sodio (0,2 % m/v): fragmentos de semilla (2:1).

1.3. Aislamiento del almidón

Se usó tela tocuyo (abertura 202,9 μm) para retener la fibra. Se repitió el batido y filtrado tres veces, luego se reposó por 24 h para precipita el almidón y decanta el sobrenadante. Luego el almidón fue secado por 35°C por 48 h y almacenado.

Fig. 1. Semillas de palta fuerte fragmentadas.

1.4. Modificación del almidón por oxidación

Se preparó una suspensión de almidón: agua destilada (1:2) y se añadió NaOH (1N) hasta pH 10, en seguida se agitó por 2 h y después se repos 1 h para descartar el sobrenadante. Posteriormente se dispuso una nueva suspensión de almidón sedimentado: agua desionizada (1:2) y añadió HCl (1M) hasta pH 5, luego en reposo 2 h para descartar sobrenadante. Finalmente, se dispuso otra suspensión de almidón

sedimentado: agua destilada (1:2) para regular pH a 7 y dejado en reposo por 3 h para descartar el sobrenadante [19].

1.5. Secado y tamizado del almidón

El almidón se secó a 40 ºC por 48 h. Después fue triturado en mortero de porcelana y tamizado en malla N° 200.

2. Caracterización del almidón modificado

2.1. Determinación de cantidad de amilosa y amilopectina

Basado en la ISO 6647 se procedió con lo siguiente:

Se usaron 100 mg de almidón, 1 ml de etanol (95 %), 9 ml de NaOH (1N) y aforado a 100 ml con agua desionizada en una fiola, se dejó reposar por 24 h.

Luego, se añadieron 5 ml de la muestra gelatinizada en 50 ml de agua destilada, después se adicionó 1 ml de ácido acético (1N) y 2 ml de solución de yodo al 0,2 % (0,2 g I_2/2g KI). Luego se combinó y se completó con agua destilada hasta 100 ml.

A continuación, las muestras se caracterizaron en un espectrofotómetro UV-visible SPECORD 200 PLUS-223E11145F-Alemania, a 620 nm de longitud de onda para obtener la absorbancia de las soluciones de almidón. Los valores de absorbancia de las muestras de solución de almidón posteriormente se sustituyen en una curva estándar elaborada en laboratorio para determinar el contenido de amilosa y a partir de esta, el contenido de amilopectina.

2.2. Estereoscopía

Se caracterizó la morfología del almidón mediante un estereoscopio Zeiss modelo Stemi 508-Alemania. Se preparó una solución al 1 % de almidón y se agregó una gota de solución de yodo de lugol (2 %) como indicador. Se agregó una gota de muestra en una lámina portaobjetos la cual se examinó a 5x.

2.3. Difracción de rayos X (DRX)

Se usó un difractómetro Rigaku/Miniflex 600-Japón, operado en modo detector de barrido a 40 kV y 15 mA, con fuente de radiación catódica de Cu-Kα 1, λ=1,540 Å, paso de 0,02° y 2°/min, en un rango 2θ: 3 a 60°. Para el índice de cristalinidad IC_{DRX}, se usó el método de Ruan et al. [20] de la ecuación (1)

$$IC_{DRX}(\%) = \left(\frac{\sum A_{crisalina}}{\sum A_{crisalina} + \sum A_{amorfa}}\right) * 100 \qquad (1)$$

$\sum A_{crisalina}$ es el área integrada de picos cristalinos y $\sum A_{amorfa}$ es el área de todos los picos de la región amorfa.

2.4. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Se usó un espectrofotómetro FTIR marca Perkin-Elmer *Spectrum Two* - USA, en región infrarroja media, entre 4000 - 400 cm^{-1} con resolución 0,5 cm^{-1}.

2.5. Termogravimetría (TGA) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Se usó un analizador térmico simultáneo SETARAM - SET SYS *Evolution*- Francia, 10 °C/min, atmosfera de N_2 a 10 ml/min.

2.6. Determinación de Humedad del almidón

Se utilizó un plato Petri de vidrio secado a 150 °C por 1 h, luego se pesó 2 g de almidón, M. El almidón sobre el plato se calentó a 130 °C por 2 h. Finalmente, se vuelve a pesar:

$$\%\text{Humedad} = \left(\frac{M-n}{M}\right) * 100 \qquad (2)$$

M = peso inicial de almidón (g); n= peso final (g).

2.7. Determinación de pH del almidón

Se preparó una mezcla de almidón en agua de 1% (m/v) (0,5 g de almidón en 50 mL de agua desionizada). Se usó un pH-metro digital *Waterproof.*

3. Obtención de celulosa

3.1. Desfibrado, secado, limpieza y recorte

Se usaron 6 kg de coronas de piñas variedad "Roja Trujillana" - mercado La Hermelinda - Trujillo. Se deshojaron, pesaron y lavaron con agua potable. Las hojas se colocaron en remojo por 16 h, posteriormente se rasparon con un cuchillo de acero inoxidable. Se lavaron dos veces con agua potable y secaron al ambiente por 24 h. Las fibras se sumergieron en agua desionizada a 70 ° C por 1 h, luego se enjuagaron tres veces con agua desionizada para remover azúcares solubles e impurezas y secaron a 40° C por 24h, posteriormente se cortaron en trozos de ~ 5 mm, Fig. 2.

Fig. 2. Hojas de corona de piña, desfibrado y fibras cortadas.

3.2. Mercerización

Se usó 5 g de fibra, se adicionó 200 mL NaOH al 5% (m/v) y se calentó a 70°C por 1 h bajo agitación. Luego la mezcla fue filtrada [21].

3.3. Blanqueamiento

El material resultante de la etapa anterior fue mezclado con 200 mL de solución de NaClO al 3 % (m/v) por 4 h a temperatura ambiente con agitación magnética y luego el material se lavó 4 veces, Fig. 3. Después el material obtenido se secó a 40°C, por 16 h [22].

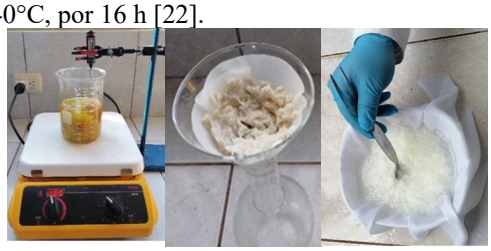

Fig. 3. Etapa de blanqueamiento de fibra de celulosa.

3.4. Hidrólisis y sonicación

Se hidrólisis con ácido cítrico de jugo de limón, diluyéndola en agua destilada (1:7) equivalente a 14,3 % (v/v), por cada 1,2 g de celulosa. El pH del jugo de limón diluido fue 2,5. Después, esta mezcla se agitó por 1 h. Luego, la suspensión se lavó repetidas veces con agua desionizada hasta pH neutro. Enseguida se adicionó dos gotas de cloroformo para inhibir el crecimiento bacteriano y luego se mantuvo en refrigeración a 5 °C. Luego la suspensión se dispersó con

sonicador de tipo *ultraturrax* (100 w) por 15 min. Finalmente, las fibras de celulosa se filtraron por 3 h.

Finalmente, el material resultante se secó, se trituró y luego se tamizó por la malla N° 100.

4. Caracterización de celulosa

4.1. análisis por FTIR, DRX y TGA-DSC

Se usaron los mismos equipos y condiciones de ensayo que el empleado para el almidón (ítem H, I y J).

5. Elaboración de biopelículas

5.1. Mezclado, moldeo y secado.

Se prepararon suspensiones acuosas de almidón al 4 % (m/m), mezcladas con glicerina anhidra a 20, 35 y 30 % (m/m) en base al almidón y microfibras de celulosa a 45, 50 y 55 % (m/m) con respecto al almidón. Las mezclas fueron gelatinizadas a 92,5°C y posteriormente vertidas (casting) en bandeja recubierta con teflón de 250mm x 150mm. Luego se secaron a 50°C por 24 h y finalmente se desmoldaron y se cortaron tiras para pruebas de tracción, Fig. 4.

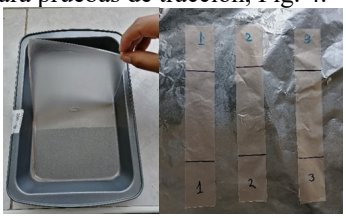

Fig. 4. Biopelícula desmoldada y tiras para prueba de tensión.

6. Ensayo de tracción

6.1. Preparación de muestras

Se cortaron tiras de 100 mm x 15 mm y se midieron su espesor con un vernier digital *Ubermann* (0.01%).

6.2. Determinación de propiedades de tracción

Se realizó el ensayo según ASTM D882-12, utilizando un equipo texturómetro modelo TA HD Plus-Inglaterra, con celda de carga de 50N y mordazas de tensión A/HDG. Se rompieron 5 muestras por cada nivel de estudio. La longitud de calibración fue de 50mm y la velocidad de 500 mm/min.

7. Análisis estadístico

Se usó análisis de varianza (95%) y prueba "F" para la significancia e influencia de las variables de estudio.

III. Resultados y Discusiones

A. Caracterización del almidón

1. Rendimiento de extracción de almidón

El rendimiento del almidón extraído de las semillas de palta fue 19 %, coherente con lo reportado (de 18% a 22%) en algunas investigaciones [17], [23].

2. Contenido de amilosa y amilopectina

Se prepararon soluciones estándar en variadas combinaciones amilosa / amilopectina para medir sus absorbancias y con ella generar una curva estándar Fig. 5. Con la curva estándar se obtuvo el contenido de amilosa y amilopectina del almidón nativo y modificado como se observa en la Tabla 1. La modificación del almidón mediante oxidación con NaOH (1M) hasta pH 10 incrementó el contenido de amilosa solo un 1,02 % con respecto al almidón nativo. La composición obtenida es similar a lo conseguido por algunos investigadores [7] sobre la misma fuente de materia prima, aunque otros investigadores [19] han conseguido reducir el contenido de amilosa de 42 % a 39 % luego de realizar la modificación química del almidón nativo. Es importante resaltar la importancia de una buena proporción de amilosa, pues almidones con un alto contenido de amilosa proporcionan mejores propiedades filmógenas debido a su capacidad para reorganizar su estructura durante el período de secado, además, está directamente relacionada con las propiedades fisicoquímicas de las películas porque cuanto mayor sea su proporción mejores serán las características en la formación de películas [17] .

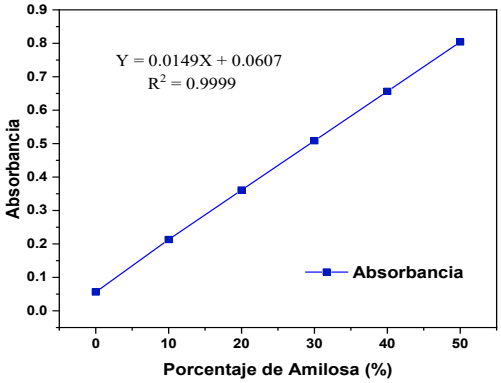

Fig. 5. Curva y ecuación estándar a partir de soluciones de amilosa.

3. Estereoscopía del almidón

En la Fig. 6 se muestra la morfología de los gránulos de almidón, identificándose principalmente formas elipsoidales y esferoidales. El conteo de las partículas sirvió para determinar el tamaño promedio, obteniéndose un tamaño promedio de 19,3 µm para el almidón nativo y 17,8 µm para el almidón modificado perteneciente a la categoría de gránulos medianos.

TABLA I
COMPOSICIÓN DE ALMIDÓN NATIVO Y MODIFICADO DE SEMILLA DE PALTA

Muestra de almidón	Absorbancia (620 nm)	Amilosa (%)	Amilopectina (%)
Nativo	0,56	33,51	66,49
Modificado (pH = 10)	0,571	34,27	65,73

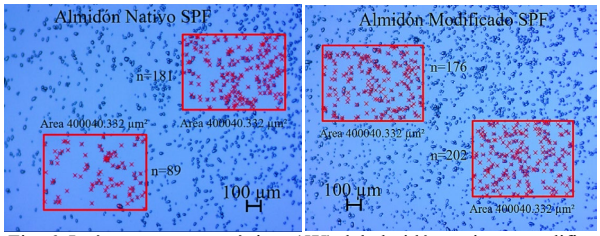

Fig. 6. Imágenes estereoscópicas (5X) del almidón nativo y modificado.

4. Espectroscopía FTIR del almidón

Los espectros FTIR (Fig. 7) del almidón caracterizado en la región infrarroja media, muestra los grupos funcionales

característicos como O-H, C-H, C=O y C-O. El espectro para el almidón modificado por oxidación muestra la atenuación del ancho e intensidad de las bandas de absorción en comparación al almidón nativo debido a la ruptura de los puentes de hidrógeno que se producen con el tratamiento químico. Se identificó vibraciones debido a estiramientos de grupos - OH en 3280,9cm^{-1}, además, se observó que el pico de absorción del grupo C-O se ubica en 1244 cm^{-1}. Los enlaces C-H presentaron picos en 2923,4 cm^{-1} y 1338 cm^{-1} relacionados a vibraciones de tensión y flexión. El pico en 1636,6 cm^{-1} está relacionada a vibraciones de flexión del H_2O, esto indica que el almidón es un carbohidrato higroscópico. Los grupos hidroxilo se pueden convertir en grupos carbonilo y carboxilo mediante oxidación [24].

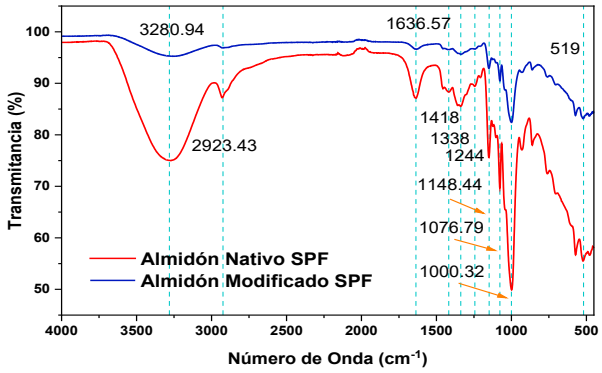

Fig. 7. Espectros FTIR del almidón nativo y modificado.

5. DRX de almidón modificado

La Fig. 8 muestra los picos DRX a 2θ = 5,6° y 17,1° atribuidos a planos (010) y (121) respectivamente, del almidón. Así también, se muestran picos débiles en 2θ = 14,9°; 19,5°; 22,1°; 23,9°; 26,2° y 34,3° atribuidos a planos (120), (220), (131), (032), (013) y (060) respectivamente.

Los picos a 17,1° y 23,9° corresponden a una estructura cristalina hexagonal, en tanto la estructura ortorrómbica se identifica con los picos en 15,7°; 18,2° y 23,2° [25]. El IC_{DRX} a partir de la deconvolución (*origin* 2019) de picos cristalinos y amorfos y la ecuación (1) resultó en 43,4 %. Según el patrón de cristalinidad, el almidón usado corresponde al tipo C en concordancia con los reportes científicos [18].

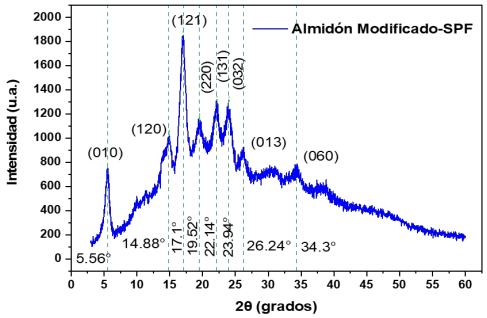

Fig. 8. Difractograma del almidón modificado.

6. Análisis TGA y DSC del almidón

La curva TGA (Fig. 9) muestra tres etapas de degradación térmica. Durante las etapas iniciales de descomposición, la masa del almidón nativo (AN) y almidón modificado (AM) se reduce ligeramente. En la primera etapa, entre 85 °C y 125 °C, la pérdida de masa fue 19,9 % para el AM, y del 22,1 % para el AN, debido a la humedad del almidón y a la facilidad de difusión de las moléculas de agua mediante los grupos hidroxilo donde se forman enlaces de hidrógeno. Luego, en el rango entre 150°C y 300°C los almidones experimentan una estabilidad térmica sin apreciable pérdida de masa. Posteriormente, se produce una segunda etapa del proceso de termo degradación en el estrecho rango entre 300 °C y 340 °C como consecuencia de la degradación de compuestos orgánicos (carbohidratos, lípidos, proteínas y minerales) tal como lo refiere [26]. Es por ello que la degradación de la amilosa y la amilopectina ocurre en torno a 300 °C a causa de la despolimerización de los anillos D-glucosa [27]. En esta segunda etapa los almidones presentan una pérdida de casi el 70 % en relación con su masa inicial.

La tercera etapa se da entre 350 y 530°C, relacionada con la formación de productos volátiles y gaseosos de residuos carbonosos (cenizas: CO_2 y CO) resultantes de la oxidación de las unidades glucosídicas del almidón, [26].

Como se aprecia en las curvas DSC (Fig. 9), el primer pico endotérmico se observó a 105°C atribuible a la vaporización del agua libre. La temperatura de degradación inicial coincidió con el pico endotérmico mostrado a 298°C, este pico está relacionado con la escisión de cadenas largas y la apertura de los anillos glucosídicos, lo que condujo a una rápida degradación de las zonas amorfas de los gránulos de almidón y molécula involucrada más importante que es la amilosa. A temperaturas más altas, 360 °C para AN y 378 °C para el AM los picos mostrados indican carbonización de los cristalitos de los gránulos y de las sustancias remanentes del almidón [28]. Como se puede notar la carbonización en el AM se presenta unos grados de temperatura superior en comparación a la del AN.

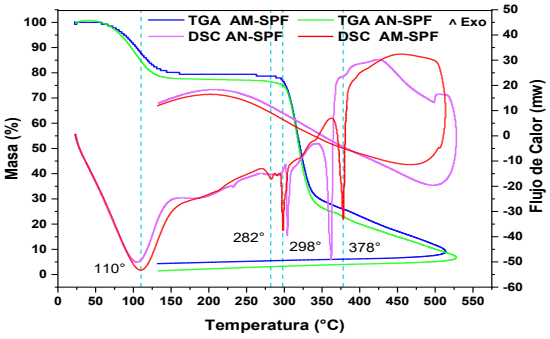

Fig. 9. Termogramas TGA y DSC para el almidón nativo y modificado.

B. Caracterización de la celulosa

1. Estereoscopía de la celulosa

Con observación estereoscópica (Fig. 10) se pudo determinar la longitud y diámetro promedio de las microfibras de celulosa identificándose valores promedios de 322,2 µm y 10,4 µm, respectivamente, coherente con lo reportado en otras

investigaciones cuya longitud de microfibras fueron de 70 µm a 500 µm y diámetros de 6 µm a 10 µm.

2. Espectroscopía FTIR de la celulosa

En el espectro (Fig. 11) se muestran absorciones típicas de los componentes básicos de las fibras de celulosa.

El pico de absorción en 3336 cm^{-1} se atribuye a fuertes vibraciones de estiramiento de O-H enlazadas por hidrógeno que surgen del hidrógeno intra e intermolecular. La banda que se muestra a 2900 cm^{-1} corresponde a estiramientos simétricos y asimétricos del compuesto CH_2. La banda de absorción que aparece en 1640 cm^{-1} se atribuye al modo de flexión O-H del agua absorbida en la celulosa. El pico a 1243 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento del grupo C-O, y se reduce significativamente después del tratamiento químico de la fibra. El pico en 1735 cm^{-1} está relacionada al grupo acetilo de las hemicelulosas o del grupo carboxílico de los ácidos ferúlico y p-cumárico de la lignina y también es atribuido a los grupos carbonilo (C=O) de los ácidos urónicos del componente hemicelulósico. Es por ello que al eliminar hemicelulosa y ligninas este pico ya no es perceptible en la celulosa. El pico ubicado en 1109 cm^{-1} está relacionado al estiramiento glucosídico simétrico C–O–C. Además, a 1160 cm^{-1} le corresponde al estiramiento del puente antisimétrico C-O, y a 1427 cm^{-1} se asocia la vibración de flexión de la simetría CH_2 en la celulosa, en cambio el pico en 897 cm^{-1} es debido a la deformación CH_2 y estiramiento glucosídico C–O–C en la celulosa. El pico de absorción ubicado en 1029 cm^{-1} corresponde al estiramiento de los enlaces -OH y C=O presentes en la celulosa. La banda de absorción en 1314 cm^{-1} está asociada con la vibración de enlaces C–C y C–O de la celulosa [29 - 31].

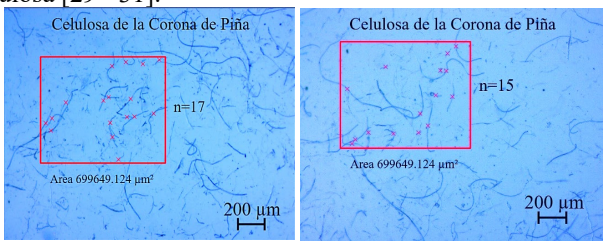

Fig. 10. Estereoscopía 5X de microfibras de celulosa.

Tras los tratamientos químicos (mercerización, blanqueo e hidrólisis) se intensificaron las bandas de absorción a causa de la mayor pureza de la celulosa [16].

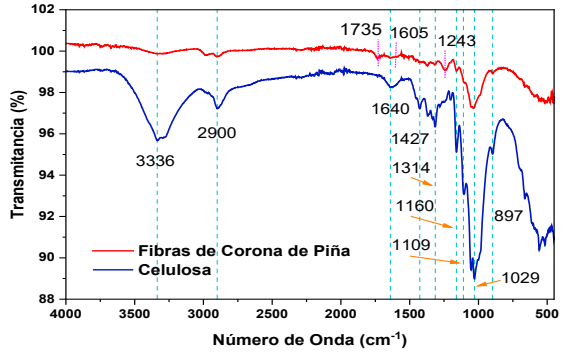

Fig. 11. Espectro FTIR de fibras lignocelulósica y fibra celulosa.

3. Análisis DRX de celulosa

La Fig. 12 muestra el difractograma de la muestra y corresponde a una celulosa tipo Iβ, con ángulos 2θ = 14,7°;16,3°; 22,5° y 34.4° correspondiente a planos $(1\bar{1}0)$, (110), (002) y (004), respectivamente. El IC_{DRX} a partir de la deconvolución con *origin* 2019 de picos cristalinos y amorfos y la ecuación (1) fue de 73 % similares a la de otras investigaciones con valores parecidos [32]. La eliminación de lignina y hemicelulosas permite empaquetar mejor las cadenas de celulosa permitiendo aumentar su IC, [16].

4. Análisis TGA-DSC

La Fig. 13 presenta el proceso de degradación y estabilidad térmica (TGA), además del proceso de transiciones de fase (DSC) de la celulosa.

Según la curva TGA, la primera etapa entre 80 °C a 120 °C está marcada por una pérdida de masa inicial de casi 8 % relacionada con la evaporación del agua [33]. Luego la celulosa se mantuvo estable térmicamente hasta llegar a 250°C. Se ha demostrado que el aumento de la cristalinidad de la celulosa mejora su estabilidad térmica [34].

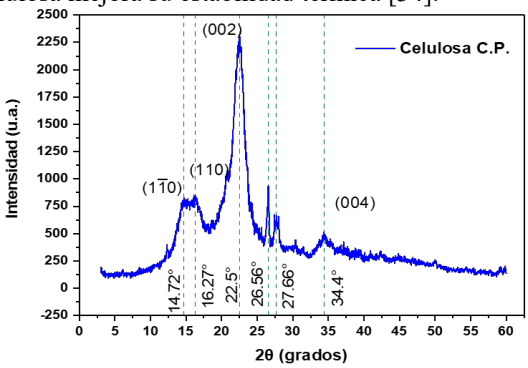

Fig. 12. Difractograma de la celulosa obtenida a partir de corona de piña.

La segunda etapa de descomposición produce una pérdida de masa más rápida entre 280 °C y 370°C. En esta etapa, se rompen las cadenas de celulosa y enlaces químicos C-C, C-O, C-H y glucosídicos, ocasionando que la celulosa se despolimerice, deshidrate y degrade significativamente [35].

La lignina residual es más estable térmicamente por su estructura aromática y podría estar presente en la última etapa de descomposición mediante un proceso de pirólisis a partir de 380 °C [34][36]. La degradación de la celulosa inició en 288°C, fue máxima a 332°C y finalizó en 362°C.

Según la curva DSC, el primer pico endotérmico se da a 100 °C debido a vaporización del agua libre en la celulosa [31], en tanto los siguientes tres picos endotérmicos corresponden a los puntos de reacción de transformación hacia sustancias más simples producto de la descomposición [37].

C. Propiedades de tracción de biopelículas

De acuerdo a estándares internacionales, las películas para embalaje y/o empaque deben tener resistencia a la tracción superior a 3,5 MPa para ser consideradas satisfactorias [12]. La Fig. 14 presenta los resultados de la prueba de tracción de las biopelículas elaboradas. Los valores de resistencia a la

tracción caen entre 3,9 MPa y 12,1 MPa y cumplen tales estándares. Las biopelículas con 55% de celulosa y 20% de glicerina alcanzó una resistencia a la tracción de 12,1 MPa, la mayor entre todos los niveles de estudio, representando un incremento del 48 % respecto a las biopelículas sin refuerzo. Se observa que incorporar microfibras de celulosa mejora la resistencia a la tracción de las biopelículas debido a la buena adherencia interfacial entre el almidón y la celulosa por los grupos hidroxilo y enlaces de hidrógeno entre las interfaces produciendo una poderosa red que fortalece la matriz de manera efectiva [18].

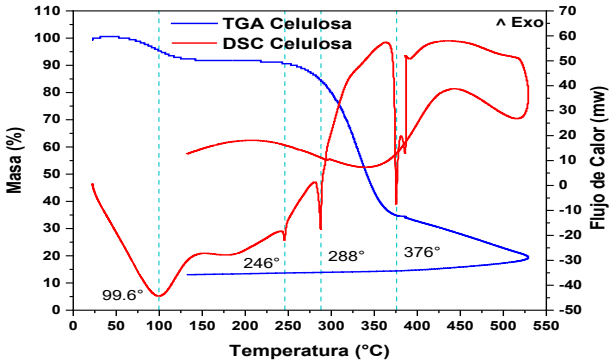

Fig. 13. Termogramas TGA-DSC de la celulosa.

En relación con propiedades de tracción, se ha reportado que la resistencia a la tracción de los biocompuestos alcanzó un máximo de 9,3 MPa con fibras de *Dioscorea hispida* con tamaño menores a 300 µm, sin embargo, aumentó solo hasta 7,8 MPa con fibras de 300µm-600µm [38]. También se ha conseguido resistencia a la tracción de 9,1 MPa en bioplásticos con 6 % de celulosa microcristalina y 20 % de plastificante, atribuyendo este logro a los fuertes enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo que se dan entre las interfaces de los rellenos de MCC y la matriz de almidón [6].

La amilosa desempeña un rol importante en la formación de geles y la producción de películas. Un alto contenido de amilosa en el almidón hace que la película sea más resistente, pero de naturaleza quebradiza por otro lado, una reducción del contenido de amilosa reduciría la cohesión en la formación de bioplásticos y, por lo tanto, disminuiría su resistencia a la tracción [39].

La influencia de adición de glicerina afecta negativamente a la resistencia a la tracción, pero son necesarias para conseguir un producto flexible, deformable y adaptable al producto que se quiere empacar o embalar. La plastificación con glicerina reduce la resistencia a la tracción al debilitar los enlaces de hidrógeno entre las cadenas de almidón [40].

El efecto reforzante de la celulosa en matrices poliméricas biodegradables es positivo en las propiedades estructurales de estos polímeros. Sin embargo, obtener propiedades óptimas requiere una dispersión apropiada de partículas de celulosa dentro de la matriz polimérica [41].

En la Fig. 15 se presentan los resultados de deformación porcentual promedio y se aprecia que las biopelículas tienden a disminuir su capacidad de deformación cuando se añade microfibras de celulosa en correspondencia con un aumento en la capacidad resistente frente a cargas de tracción como se observa en la Fig. 14. Esta disminución en la deformación es aún más notoria con niveles de plastificante menores como el de 20 % de glicerina. En la red de almidón se establece una competencia por la formación de puentes de hidrógeno de parte de la celulosa hacia el almidón y por la destrucción de estos puentes por la incorporación del plastificante añadido. Como resultado, las interacciones directas entre las cadenas de almidón se redujeron parcialmente debido a la formación de enlaces de hidrógeno con el glicerol, esto permitió que las cadenas del polímero tuvieran más libertad de movimiento y por ello que su deformación aumenta. Sin embargo, la presencia de la celulosa compensa con la formación de nuevos puentes de hidrógeno con la matriz de almidón provocando su reforzamiento [9].

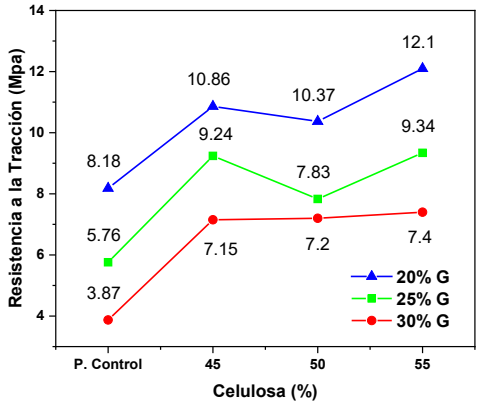

Fig. 14. Resistencia a la tracción de biopelículas de almidón con microfibras de celulosa.

La ruptura y reestructuración de las cadenas del almidón disminuyen el módulo de rigidez y promueven la plasticidad de la película, lo que permite una mayor movilidad de las cadenas de almidón. El glicerol como plastificante disminuye la fragilidad de la película y mejora la procesabilidad, tiene naturaleza hidrofílica e higroscópica y atrae moléculas de agua formando un complejo hidrodinámico plastificante-agua, tal efecto puede aumentar la distancia intermolecular del polímero, promoviendo la creación de un volumen libre en la matriz de las películas, [42].

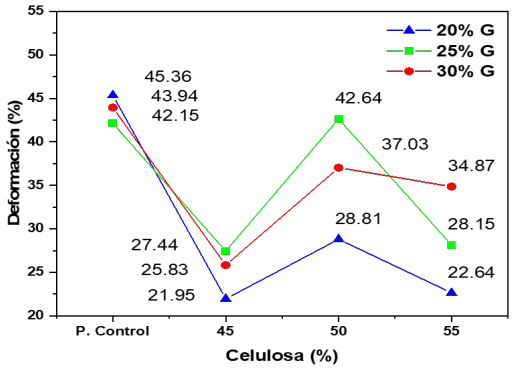

Fig. 15. Deformación porcentual máxima de biopelículas de almidón con microfibras de celulosa.

En la Fig. 16 se presentan los resultados del módulo elástico como una medida de la rigidez promedio de las biopelículas plastificadas y rellenas con microfibras de celulosa de 322,2 µm de longitud. En esta figura se identifica que las biopelículas con 55% de celulosa y 20% de glicerina consiguieron la mayor rigidez entre los grupos de muestras de estudio con un valor de 54,1 MPa, representando un incremento del 190 % en comparación con las biopelículas de control. Como se puede apreciar, la incorporación de celulosa aumenta significativamente la rigidez de las biopelículas de almidón. La estructura de la celulosa es más resistente y rígida que la del almidón, por ende, si la celulosa está presente en mayor proporción y al tener buena conexión con el almidón a través de sus puentes de hidrógeno intermolecular más fuertes, va a repercutir en su rigidez, [2].

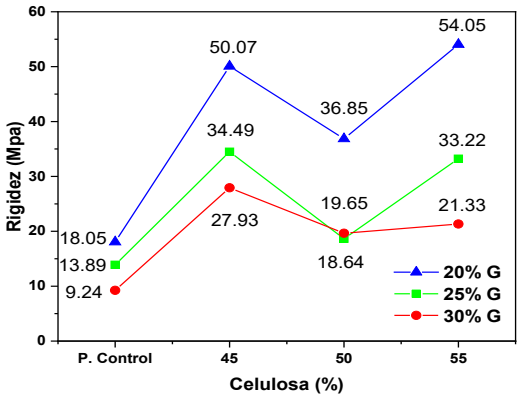

Fig. 16. Módulo elástico de biopelículas de almidón.

IV. Conclusiones

La incorporación de celulosa en la formulación de biopelículas a base de almidón de semilla modificada de palta afecta significativamente las propiedades de tracción.

El incremento del porcentaje de celulosa influyó de manera significativa, alcanzando una resistencia a la tracción de 12,1 MPa, aunque con una rigidez de 54,1 MPa cuando las biopelículas se elaboraron con 55 % de celulosa y plastificadas con 20 % de glicerina. Así mismo, afectó negativamente a la deformación porcentual cayendo casi el 50 % de la deformación correspondiente al material sin celulosa.

La presencia de glicerina interfiere con los puentes de hidrogeno de los grupos hidroxilos del almidón, con ello mejora la capacidad de moldeo, la elasticidad y su capacidad de deformación, aunque empeora su resistencia a la tracción, en consecuencia, un nivel de 20 % - 25 % de glicerina resulta adecuado para biopelículas.

La caracterización por espectrofotometría UV visible del almidón nativo y modificado determinó el contenido de amilosa-amilopectina en (33,5 % - 66.5 %) y (34,3 % - 65,7 %) respectivamente; así mismo el análisis DRX del almidón modificado determinó un índice de cristalinidad de 43,4 %. En tanto mediante DRX para las microfibras de celulosa reportó un índice de cristalinidad de 72,8 %.

Referencías

[1] G. Coppola, M. T. Gaudio, C. G. Lopresto, V. Calabro, S. Curcio y S. Chakraborty, «Bioplastic from Renewable Biomass: A Facile Solution for a Greener environment» Earth Systems and Environment, vol. 2021, nº 5, pp. 231-251.

[2] F. Denghao, «Advanced 'green' composites based on agricultural by products» Cornell University, New York, 2020.

[3] N. George, A. Debroy, S. Bhat, S. Singh y. S. Bindal, «Biowaste to bioplastics: an ecofriendly approach for a sustainable future» Applied biotechnology reports, vol. 8, nº 3, pp. 221-233, 2021.

[4] T. Tesfaye, M. Ayele, M. Gibril, E. Ferede, D. Y. Limeneh y F. Kong, «Beneficiation of avocado processing industry by-product: A review on future prospect» Current Research in Green and Sustainable Chemistry, vol. 5, nº 2022, p. 10, 2022.

[5] J. Yang, Y. C. Ching y C. H. Chuah, «Applications of Lignocellulosic Fibers and Lignin in Bioplastics: A Review,» Polymers, vol. 11, nº 751, p. 26, 2019.

[6] Maulida, M. Siagian y P. Tarigan, «Production of Starch Based Bioplastic from Cassava Peel Reinforced with Microcrystalline Celllulose Avicel PH101 Using Sorbitol as Plasticizer,» Journal of Physics: Conference Series, vol. 710, nº 2016, p. 7, 2016.

[7] P. F. Muñoz-Gimena, A. Aragón-Gutierrez, E. Blasquez-Blasquez, M. P. Arrieta, G. Rodríguez, L. Peponi y D. López, «Avocado Seed Starch-Based Films Reinforced with Starch Nanocrystals,» Polymers, vol. 16, nº 20, p. 16, 2024.

[8] C. D. Santos, C. H. Pagno, T. M. Costa, D. J. L. Faccin, S. H. Flôres y N. S. M. Cardozo, «Biobased polymer films from avocado oil extraction residue: Production and characterization,» Applied Polymer Science, vol. 133, nº 37, p. 10, 2016.

[9] M. Lubis, A. Gana, S. Maysarah, M. H. S. Ginting y M. B. Harahap, «Production of bioplastic from jackfruit seed starch (Artocarpus heterophyllus) reinforced with microcrystalline cellulose from cocoa pod husk (Theobroma cacao L.) using glycerol as plasticizer,» Conf. Series: Materials Science and Engineering, vol. 309, p. 9, 2018.

[10] M. Lubis, M. B. Harahap, M. . H. S. Ginting, H. Azmi y M. Sartika, «Effect of modified sugar palm fiber addition on mechanical properties and fourier transform infrared spectroscopy FTIR analysis of bioplastic from avocado seed starch with plasticizer glycerol,» ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, vol. 15, nº 30, pp. 2890-2903, 2020.

[11] H. Sánchez, W. Ponce, B. Brito, W. Viera, R. Baquerizo y M. Riera, «Biofilms Production from Avocado Waste,» Ingeniería y Universidad, vol. 25, nº 2021, pp. 1-16, 2021.

[12] R. Jiménez, G. Sandoval-Flores, S. Alvarado-Reyna, S. E. Alemán-Castillo, R. Santiago-Adame y G. Velásquez, «Extraction of starch from Hass avocado seeds for the preparation of biofilms,» Food Science and Technology, vol. 42, nº e56820, p. 6, 2022.

[13] A. A. Reichert, M. R. Sá, T. Castilhos de Freitas, R. Barbosa, T. S. Alves, E. Henrique Backes, J. Henrique Alano y A. D. Oliveira, «Barrier, Mechanical and Morphological Properties of Biodegradable Films Based on Corn Starch Incorporated with Cellulose Obtained from Pineapple Crowns,» Journal of Natural Fibers, vol. 19, nº 14, 2022.

[14] N. De Dios-Avila, J. M. Tirado-Gallegos, C. Rios-Velasco, G. Luna-Esquivel, N. Isiordia-Aquino, P. B. Zamudio-Flores, M. O. Estrada-Virgen y O. J. Cambero-Campos, «Physicochemical, structural, thermal and rheological properties of flour and starch isolated from avocado seeds of landrace and Hass cultivars,» Molecules, vol. 27, nº 910, pp. 1-20, 2022.

[15] T. Arfin y K. Sonawane, «Bio-based Materials: Past to Future,» de Bio-based Materials for Food Packaging, Maharashtra-India, Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2018, p. 32.

[16] K. S. Prado y M. A. Spinacé, «Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from pineapple crown waste and their potential uses,» International Journal of Biological Macromolecules, vol. 122, nº 1, pp. 410-416, 2019.

[17]S. Martins, K. V. Pontes, R. L. Fialho y F. M. Fakhouri, «Extraction and characterization of the starch present in the avocado seed (Persea americana mill) for future applications,» Journal of Agriculture and Food Research, vol. 8, pp. 1-10, 2022.

[18]N. Alemu, S. Balakrishnan y B. Debtera, «Extraction and Characterisation of Avocado Seed Starch, and ItsBlend with Enset Cellulosic,» Advances in Materials Science and Engineering, vol. 2022, p. 10, 2022.

[19]M. Cornelia y A. Christianti , «Utilization of modified starch from avocado (Persea americana Mill.) seed in cream soup production,» Conf. Series: Earth and Environmental Science, vol. 102, pp. 1-8, 2018.

[20]C. Ruan, Y. Zhu, X. Zhou, N. Abidi, Y. Hu y J. M. Catchmark, «Effect of cellulose crystallinity on bacterial cellulose assembly,» Cellulose, vol. 23, nº 6, pp. 1-10, 2016.

[21]L. U. S. Faria, B. J. S. Pacheco, G. C. Oliveira y J. L. Silva, «Production of cellulose nanocrystals from pineapple crown fibers through alkaline pretreatment and acid hydrolysis under different conditions,» Journal of Materials Research and Technology, vol. 9, nº 6, pp. 12346-12353, 2020.

[22]J. L. Araya Navarro, «Producción de un biocompuesto a base de almidón termoplástico de yuca amarga (Manihot esculenta crantz) y nanocelulosa obtenida de rastrojo de piña (Ananas comosus),» Universidad Nacional de Costa Rica, San José, 2021.

[23]E. Indarti, Nurlaila, M. Muzaif, S. Noviasar, Z. F. Rozali y E. M. Yusup, «Characteristics of avocado (Persea americana) and kluwih (Artocarpus camansi) seeds starch with different extraction methods,» Earth and Environmental Science, vol. 951, pp. 1-7, 2022.

[24]J. E. Hernández B, O. J. Medina V, A. L. Hernández y P. M. Coha V, «Oxidación y caracterización fisicoquímica de almidón de Sagú "Marantha Arundinacea" para la elaboración de bioplástico,» Revista Fuentes: El Reventón Energético, vol. 15, nº 1, pp. 19-26, 2017.

[25]E. A. Esquivel-Fajardo, E. U. Martinez-Ascencio, M. E. Oseguera-Toledo, S. M. Londoño-Restrepo y M. E. Rodriguez-García, «Influence of physicochemical changes of the avocado starch throughout its pasting profile: Combined extraction,» Carbohydrate Polymers, vol. 281, nº 1, 2022.

[26]S. C. Saraiva Rodrigues, A. S. da Silva, L. H. de Carvalho, T. S. Alves y R. Barbosa, «Morphological, structural, thermal properties of a native starch obtained from babassu mesocarp for food packaging application,» Journal of Materials Research and Technology, vol. 9, nº 6, pp. 15670-15678, 2020.

[27]J. S. Santana, J. M. do Rosário, C. C. Pola, C. G. Otoni, N. d. F. F. Soares, G. P. Camilloto y R. Souza Cruz, «Cassava starch-based nanocomposites reinforced with cellulose nanofibers extracted from sisal,» Journal Applied polymer Science, vol. 134, nº 12, pp. 1-9, 2017.

[28]Y. Liu, L. Yang, C. Ma y Y. Zhang, «Thermal behavior of sweet potato starch by non-isothermal thermogravimetric analysis,» Materials, vol. 12, nº 5, pp. 1-11, 2019.

[29]K. Song, X. Zhu, W. Zhu y X. Li, «Preparation and characterization of cellulose nanocrystal extracted from Calotropis procera biomass,» Bioresources and Bioprocessing, vol. 6, nº 45, pp. 1-8, 2019.

[30]O. Fadele, I. N. A. Oguocha, A. G. Odeshi, M. Soleimani y L. G. Tabil , «Effect of chemical treatments on properties of raffia palm (Raphia farinifera) fibers,» Cellulose, vol. 26, p. 9463–9482, 2019.

[31]A. D. O. Betene, F. E. Betene, F. Martoïa, P. J. Dumont, A. Atangana y P. M. A. Noah, «Physico-chemical and thermal characterization of some lignocellulosic fibres: ananas comosus (AC), neuropeltis acuminatas (NA) and rhecktophyllum camerunense (RC),» Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, vol. 8, pp. 205-222, 2020.

[32]L. Ravindran, M. Sreekala y S. Thomas, «Novel processing parameters for the extraction of cellulose nanofibres (CNF) from environmentally benign pineapple leaf fibres (PALF): Structure-property relationships,» International Journal of Biological Macromolecules, vol. 131, nº 15, pp. 858-870, 2019.

[33]R. M. Neves, H. L. Ornaghi Jr, A. J. Zattera y S. C. Amico, «The influence of silane surface modification on microcrystalline cellulose characteristics,» Carbohydrate Polymers, vol. 230, pp. 1-10, 2020.

[34]Y. W. Chen, H. V. Lee, J. C. Juan y S.-M. Phang, «Production of new cellulose nanomaterial from red algae marine biomass Gelidium elegans,» Carbohydrate Polymers, vol. 151, nº 20, pp. 1210-1219, 2016.

[35]P. Sinsukudomchai, D. Aht-Ong, K. Hond y S. C. Napathorn, «Green composites made of polyhydroxybutyrate and long-chain fatty acid esterified microcrystalline cellulose from pineapple leaf,» plos One, vol. 18, nº 3, pp. 1-26, 2023.

[36]C. Zhao, X. Zhang, L. Liu, Y. Yu, W. Zheng y P. Song, «Probing Chemical Changes in Holocellulose and Lignin of Timbers in Ancient Buildings,» Polymers, vol. 11, nº 5, pp. 1-13, 2019.

[37]P. H. Pereira, H. Ornaghi, V. Arantes y M. O. Cioffi, «Effect of chemical treatment of pineapple crown fiber in the production, chemical composition, crystalline structure, thermal stability and thermal degradation kinetic properties of cellulosic materials,» Carbohydrate Research, vol. 499, 2021.

[38]K. Hazrati, S. Sapuan, M. Zuhri y R. Jumaidin, «Preparation and characterization of starch-based biocomposite films reinforced by Dioscorea hispida fibers,» Journal of Materials Research and Technology, vol. 15, pp. 1342-1355, 2021.

[39]S. X. Tan, A. Andriyana, H. C. Ong, S. Lim, Y. L. Pang y G. C. Ngoh, «A Comprehensive Review on the Emerging Roles of Nanofillers and Plasticizers towards Sustainable Starch-Based Bioplastic Fabrication,» Polymers, vol. 14, nº 4, pp. 1-27, 2022.

[40]M. N. F. Norrrahim, T. Yasim-Anuar, M. Jenol, N. M. Nurazzi, S. M. Sapuan y R. A. Ilyas, «Performance evaluation of cellulose nanofiber reinforced polypropylene biocomposites for automotive applications,» Biocomposite and Synthetic Composites for Automotive Applications, pp. 199-215, 2021.

[41]L. V. Costa, G. C. V. Iulianelli, P. S. Rangel C. da Silva y F. A. dos Santos, «Obtaining and characterization of biodegradable composites reinforced with microcrystalline cellulose fillers,» Materials Sciences and Applications, vol. 12, pp. 561-577, 2021.

[42]I. Sifuentes-Nieves, P. C. Flores-Silva, C. Gallardo-Vega, E. Hernández-Hernández, G. Neira-Velázquez, G. Mendez-Montealvo y G. Velazquez, «Films made from plasma-modified corn starch: Chemical, mechanical and barrier properties,» Carbohydrate Polymers, vol. 237, pp. 1-7, 2020.