

**COMPARACIÓN DE LOS PARÁMETROS EN LA SÍNTESIS
DE PELÍCULAS DE BIOPOLÍMEROS A BASE DE ALMIDÓN
Y ÁCIDO POLILÁCTICO REFORZADO CON RESIDUOS
AGRÍCOLAS (CASCARILLA DE CAFÉ, CASCARILLA DE
ARROZ Y RESIDUOS DE NARANJA)**

NOMBRE EDWIN ANTONIO SÁNCHEZ PARRA

PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA AMBIENTAL, CIVIL Y
QUÍMICA**

FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA



UNIVERSIDAD DE PAMPLONA

PAMPLONA, 02 Julio de 2021

**COMPARACIÓN DE LOS PARÁMETROS EN LA SÍNTESIS
DE PELÍCULAS DE BIOPOLÍMEROS A BASE DE ALMIDÓN
Y ÁCIDO POLILÁCTICO REFORZADO CON RESIDUOS
AGRÍCOLAS (CASCARILLA DE CAFÉ, CASCARILLA DE
ARROZ Y RESIDUOS DE NARANJA).**

EDWIN SÁNCHEZ PARRA

**Trabajo de monografía presentado como requisito para optar al título de
INGENIERO QUÍMICO**

**Director: MANUEL RIVERA GUERRERO
MSc. Controles Industriales**

PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA AMBIENTAL, CIVIL Y
QUÍMICA**

FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA

UNIVERSIDAD DE PAMPLONA

Pamplona, Julio 02 de 2021

Dedicatoria

A Dios.

Amat victoria curam.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por las bendiciones recibidas.

A mi familia, especialmente mi papá, Luis Antonio, por el cariño concedido y las lecciones dadas, lo extraño.

A mis profesores por el mar de conocimiento y sabiduría, especialmente a Manuel, Sonia y Daissy por guiarme en el desarrollo de la monografía.

A mis amigos y compañeros, por su amistad y acompañamiento en este proceso.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	10
2. JUSTIFICACIÓN	11
3. OBJETIVOS.....	13
3.1 Objetivo general	13
3.2 Objetivos específicos.....	13
4. ESTADO DEL ARTE	14
4.1 plastico tradicional	14
4.2 BIOPOLIMEROS	15
4.2.1 Películas biopoliméricas	17
4.2.2 Biopolímeros en Colombia	18
4.3 MATERIAS PRIMAS	19
4.3.1 Matriz.....	19
4.3.1.1 Almidón	19
4.3.2 Ácido Poliláctico.....	20
4.4 Materiales de Refuerzos	21
4.4.1 Cascarilla de café	21
4.4.2 Cascarilla de arroz.....	24
4.4.3 Residuos de la naranja	26
4.4.4 Comparación de los posibles materiales de refuerzo	29
4.5 CARACTERIZACIÓN DE PELICULAS	31
4.5.1 Películas sintetizadas a base de almidón.....	35
4.5.1.1 Comparación de las películas analizadas a base de almidón.....	36
4.5.2 Películas sintetizadas a base de PLA	39
4.5.2.1 Comparación de las películas analizadas a base de PLA	39

4.6	FABRICACIÓN DE UNA PELÍCULA	41
4.6.1	Preparación del material de refuerzo	41
4.6.1.1	Pretratamiento de la materia prima.....	41
4.6.1.2	Extracción de compuestos activos.....	41
4.6.1.3	Tratamiento alcalino	41
4.6.1.4	Tratamiento blanqueador	42
4.6.1.5	Hidrólisis ácida	42
4.6.2	Síntesis de película a base de almidón.....	42
4.6.3	Síntesis de una película a base de PLA.....	43
4.6.4	Caracterización de las películas.....	43
5.	CONCLUSIONES.....	45
6.	Referencias bibliográficas	46

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Uso de biopolímeros en envases comerciales.....	18
Tabla 2. Caracterización de la cascarilla de café.....	23
Tabla 3. Caracterización de la cascarilla de arroz.	25
Tabla 4. Caracterización de los residuos de la naranja.	27
Tabla 5. Caracterización de las muestras.	31
Tabla 6. Caracterización de las películas.....	33

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modelo de resultado para la densidad de peso global de polímeros contaminantes de los cuerpos de agua en cuatro clases de tamaños.....	15
Figura 2. Clasificación de biopolímeros según su fuente de fabricación	16
Figura 3. Estimación de producción de biopolímeros.....	17
Figura 4. Composición porcentual promedio de muestras nativas	29
Figura 5. Composición porcentual promedio de muestras con tratamiento alcalino y de blanqueamiento.	30
Figura 6. Comparación de los porcentajes de mejoramiento otorgado por los refuerzos de cascarilla de café, cascarilla de arroz y residuos de naranja.....	38
Figura 7. Comparación de los porcentajes de mejoramiento de la muestra F30 y F31.....	40

ABREVIACIONES

A	Extracto activo de cascarilla.
C-Bt	Cascarilla de café con tratamiento alcalino y de blanqueamiento.
C-K	Cascarilla de café con tratamiento alcalino.
CNC	Nano cristales de celulosa.
FB	Cascarilla de arroz con tratamiento alcalino, de blanqueamiento e hidrólisis acida.
FC	Fibra de cascarilla de café.
FR	Fibra de cascarilla de arroz.
Gly	Glicerol.
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficiencia.
LPC	Cascarilla de arroz nativa de grano largo con tratamiento alcalino y de blanqueo.
LPH	Cascarilla de arroz nativa de grano largo.
MSC	Cascarilla de arroz nativa de grano medio con tratamiento alcalino y de blanqueo.
MSH	Cascarilla de arroz nativa de grano medio.
OP	Permeabilidad al oxígeno.
OZN	Nano capsula de zeína-aceite de cascara de naranja.
PBA	Acrilato de butilo.
PCL	Poli ϵ -caprolactona.
PET	Tereftalato de polietileno.
PHB	Polihidroxibutirato o ácido polihidroxibutírico.
PLA	Ácido poliláctico.
PP	Polipropileno.
PS	Poliestireno.
R-Bt	Cascarilla de arroz con tratamiento alcalino y de blanqueamiento.
R-K	Cascarilla de arroz con tratamiento alcalino y de blanqueamiento.
S	Almidón.
SMC	Cascarilla de arroz nativa de grano corto con tratamiento alcalino y de blanqueo.
SMH	Cascarilla de arroz nativa de grano corto.
Tg	Temperatura de transición vítrea.
TPS	Almidón termoplástico.
WVP	Permeabilidad al vapor de agua.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años ha crecido la conciencia ambiental, donde se ha animado a la industria a desarrollar productos ecológicos. Las industrias se han visto en la necesidad de formular y desarrollar productos donde se haga énfasis en el uso racional de los recursos renovables y de dar valor agregado a sus residuos, reduciendo el impacto ambiental (Santos et al., 2021).

Después de la revolución industrial, el plástico derivado de recursos fósiles se convirtió en uno de los materiales más populares y usados en las diferentes industrias, debido a sus propiedades mecánicas, precio y maleabilidad. Sin embargo debido a su resistencia a la degradación, la acumulación de plásticos se ha convertido en un foco de contaminación (Sohn et al., 2020). El plástico tradicional es el material más utilizado para la fabricación de películas y envasados, representando aproximadamente el 40% del consumo total de plástico en todo el mundo (Porta et al., 2020).

Los biopolímeros se presentan como una alternativa para el remplazo de plásticos tradicionales, debido a su biodegradabilidad y disponibilidad de materia prima, se presentan como un material atractivo para la fabricación de películas. Sin embargo, los biopolímeros a menudo carecen de algunas propiedades necesarias para alcanzar la calidad que ofrecen los plásticos tradicionales empleados para la síntesis de películas, como resistencia a la tracción, flexibilidad, permeabilidad y maleabilidad. En diversos estudios se ha buscado mejorar estas propiedades desde diferentes enfoques como el refuerzo de la matriz con fibras naturales provenientes de materiales ricos en celulosa (Porta et al., 2020).

Por consiguiente, este estudio bibliográfico tiene como objetivo el análisis y comparación de parámetros para la síntesis de películas biodegradables fabricadas a partir de recursos renovables como lo es el almidón y el ácido poliláctico reforzadas con fibras naturales extraída de residuos derivados de la industria cafetera, arroceras y de la naranja. El objetivo de implementar dichos refuerzos, es mejorar algunas propiedades funcionales que les permita competir con los plásticos tradicionales.

2. JUSTIFICACIÓN

El plástico tradicional derivado del petróleo, es uno de los materiales más utilizados en la vida cotidiana debido a sus propiedades, como la facilidad para ser moldeados, baja densidad, bajo costo y buena resistencia ante los factores biológicos y químicos. El uso excesivo y el hecho que tarde desde décadas hasta cientos de años en degradarse, provocan una enorme acumulación de residuos sólidos que terminan por afectar ecosistemas terrestres y marinos, provocando la muerte de cientos de miles de organismos vivos (Segura, 2015)

Debido a la acumulación excesiva de residuos plásticos, en los últimos años se ha incrementado el interés por buscar alternativas para la sustitución de polímeros convencionales derivados del petróleo (Balaji et al., 2017). Una de las alternativas es la síntesis de biopolímeros biodegradables a base de almidón y ácido poliláctico (PLA), estos provienen de fuentes renovables y presentan una pronta degradación. Generalmente estos biopolímeros deben modificarse con otras fibras de refuerzo para mejorar sus propiedades mecánicas, térmicas, de barrera, entre otras (Nazrin et al., 2020). Este estudio se va centrar en la implementación de cascarilla de café, cascarilla de arroz y residuos de la naranja como material de refuerzo para la síntesis de biopolímeros.

El café es una de las bebidas no alcohólicas más consumidas en el mundo, esto a su vez provoca que la industria cafetera produzca grandes cantidades de residuos sólidos, entre los que se encuentra la cascarilla de café, material rico en polisacáridos, monosacáridos, proteínas y compuestos fenólicos con importante actividad antimicrobiana (de Melo Pereira et al., 2020). Hoy en día estos residuos son materia de estudio, ya que son utilizados como fuente de combustible, abono o vertiéndolo a ríos, desaprovechando su potencial y causando un impacto negativo al medio ambiente (Bekalo & Reinhardt, 2010).

La cascarilla de arroz es un importante subproducto de la industria arrocera, produciendo una gran cantidad de residuos en todo el mundo. Esta es una fuente de biomasa natural y una fracción es aprovechada para la extracción de sílice, aunque la mayor parte se quema con la finalidad de producir electricidad o energía (Zou & Yang, 2019).

La naranja dulce es una de las frutas más cultivadas en el mundo. Durante su consumo o procesamiento, aproximadamente el 30% de la fruta es considerada residuos, en los que se encuentra la cáscara, mesocarpio membranoso, y semillas. Estos se presentan como un material

atractivo ya que son ricos en celulosa, fibra y una pequeña fracción de compuestos polifenólicos (Lagou et al., 2018)

Debido a las características, composición, disposición de materia prima y que son residuos agrícolas de bajo costo, se presenta una alternativa para el uso y aprovechamiento de este residuo y proponer la síntesis de una película de biopolímero reforzado como posible sustituto de un plástico tradicional, como sustituto para películas de envase fabricados con plástico tradicional y contribuyendo a disminuir la tasa de acumulación de residuos.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Comparar los parámetros en la síntesis de películas de biopolímeros a base de almidón y ácido poliláctico reforzado con residuos agrícolas (cascarilla de café, cascarilla de arroz y residuos de naranja).

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analizar y comparar la composición química de la cascarilla de café, cascarilla de arroz y residuos de la naranja presentada en diferentes estudios.
- Identificar y recolectar datos de propiedades mecánicas de biopolímeros sintetizados a partir almidón y ácido poliláctico, reforzados con cascarilla de café, cascarilla de arroz o residuos de la naranja.
- Describir la metodología empleada para la síntesis de una película de biopolímero sintetizada a partir de almidón y ácido poliláctico reforzada con residuos agrícolas.

4. ESTADO DEL ARTE

4.1 PLASTICO TRADICIONAL

A mediados del siglo XIX, después de la revolución industrial, los materiales poliméricos se convierten en elementos indispensables para la vida cotidiana, esto debido a sus propiedades como durabilidad, naturaleza versátil, bajo costo, estabilidad y fabricación automatizada, convirtiéndolos en un material atractivo que buscaba mejorar la calidad de vida en las ciudades, siendo empleados en diferentes sectores industriales como la confección textil, automotriz, médica y electrónica (Sohn et al., 2020).

Los recursos fósiles, que son la mayor fuente para fabricación de plásticos tradicional, actualmente tienen en una limitada disponibilidad y precios elevados, además en los últimos años ha crecido una conciencia ambiental que invita a la búsqueda de procesos sostenibles y respetuosos con el medio ambiente, llevando a buscar nuevas alternativas para el remplazo de este material (Andreeßen & Steinbüchel, 2019).

Debido a su uso excesivo en la industria y a la alta resistencia a la descomposición, algunos polímeros pueden tardar hasta 500 años en degradarse, esto debido a que presentan una baja biodegradabilidad, una alta resistencia a la corrosión, a la descomposición bacteriana y al agua, lo convierte en un material difícil de eliminar y por lo tanto un gran foco de contaminación (Valero-Valdivieso et al., 2013) que en la actualidad ha afectado ecosistemas terrestres y marinos, siendo este último el más afectado, ya que ha cobrado cientos de miles de vida marina (Segura, 2015).

Un estudio realizado en el 2014 (Eriksen et al., 2014) arroja resultados alarmantes; se estima que alrededor de 5,5 billones de partículas plásticas con un peso de alrededor de 269 mil toneladas de plástico se encuentran afectando la fauna marina, desde zooplancton hasta cetáceos, aves marinas y reptiles marinos; y se estima que en la actualidad estos residuos hayan incrementado en gran proporción. En la figura 1, se puede observar la densidad de peso global calculada por este estudio, teniendo en cuenta cuatro clases de tamaños de plásticos contaminantes en el medio marino que va de micro plásticos pequeños: 0,33 a 1.00 mm; micro plásticos grandes: 1,01 a 4.75 mm; meso plásticos: 4,76 a 200 mm y macro plásticos con un tamaño superior a los 200 mm. Como se puede observar, la mayor parte del peso global proviene de los macro plásticos presente en el océano.

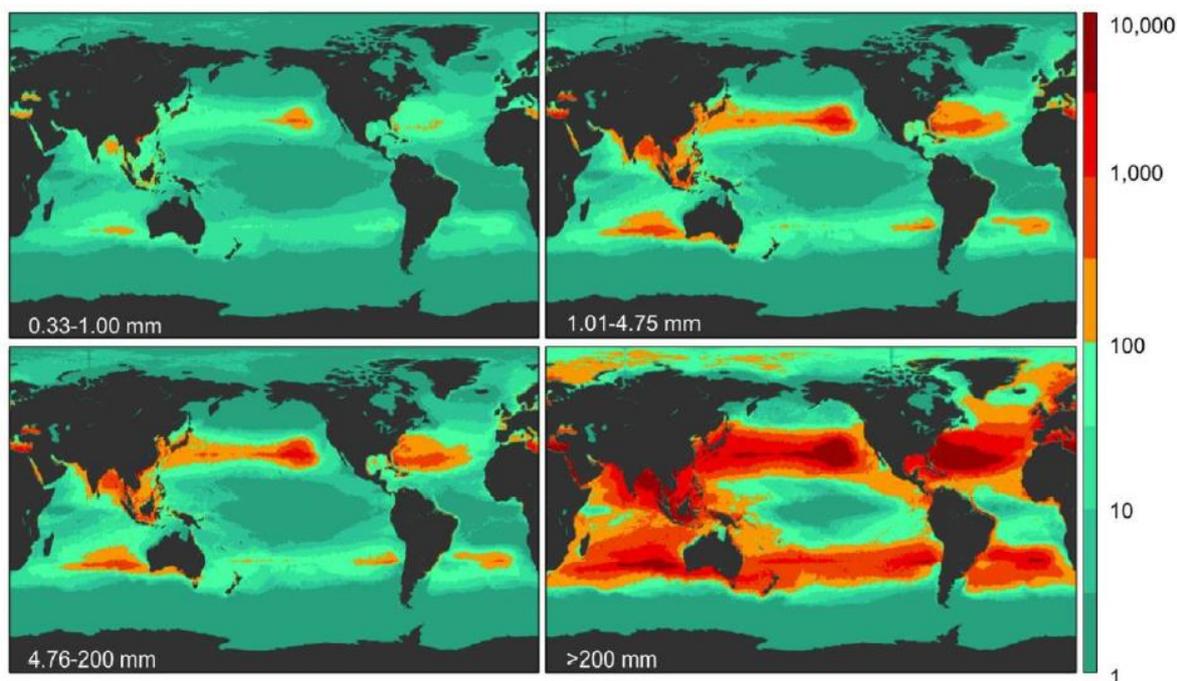


Figura 1. Modelo de resultado para la densidad de peso global de polímeros contaminantes de los cuerpos de agua en cuatro clases de tamaños.

Fuente: (Eriksen et al., 2014).

4.2 BIOPOLIMEROS

Los biopolímeros, son unidades monoméricas unidas por enlaces covalentes formando finalmente macromoléculas y cuya materia prima son recursos renovables (Sampath et al., 2016). Actualmente, los biopolímeros son material de estudio, debido a su potencial y a que es técnicamente posible remplazar todos los plásticos tradicionales fabricados a partir de combustibles fósiles (Sohn et al., 2020), contribuyendo significativamente a un cambio hacia una economía de base biológica, posicionándolo como un atractivo económico que se ve reflejado en el mercado global, ya que para el año 2009 solo el 2% de los plásticos era producido a partir de biomasa y se pronostica que para el 2025 este aumente hasta un 22%, simultáneamente tiene un valor agregado con una disminución de emisiones de gases de efecto de invernadero, estableciendo industrias sólidas, sostenibles y amigables con el medio ambiente (Andreeßen & Steinbüchel, 2019).

Los biopolímeros se pueden clasificar según su fuente o materia prima de la cual fueron sintetizados, como se observa en la figura 2 pueden ser extraídos de biomasa como

polisacáridos, proteínas o lípidos, a partir de monómeros biodegradados o producidos a partir de microorganismos como la celulosa bacteriana (Yadav et al., 2018).

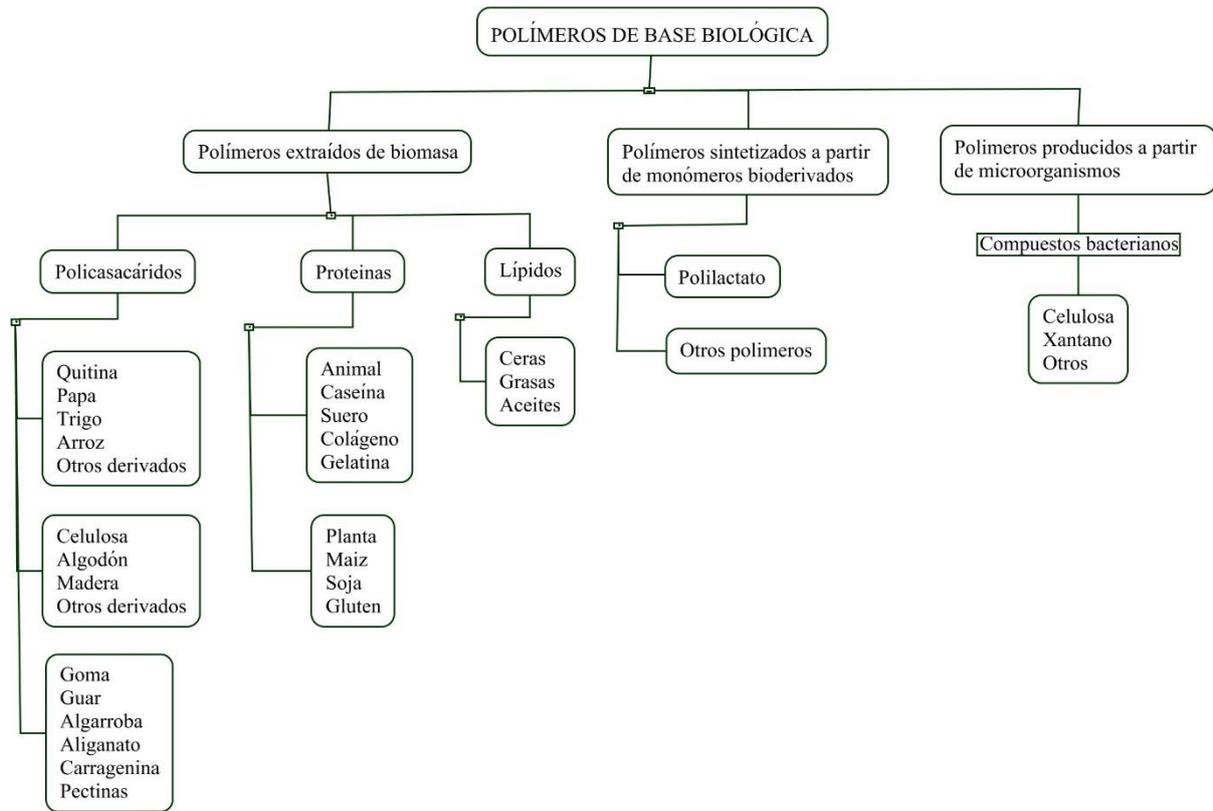


Figura 2. Clasificación de biopolímeros según su fuente de fabricación.

Fuente: (Yadav et al., 2018).

La producción de biopolímeros a nivel mundial presenta una tendencia a la alza, como se observa en la figura 3, se estima que para el año 2023 alcance unas 2616 toneladas (Helien et al., 2020). Para lograr estas cifras se destaca la importancia de Asia, que lidera el mercado global con un 50% de la producción de plásticos tradicionales. China, el gigante asiático, lidera y crea planes para la regulación de plásticos de un solo uso, ya que este en el 2018 era el mayor importador, con un 72%, y el mayor exportador de plásticos con 26,1%. Es por ello que el gobierno chino crea en el 2017 una política que prohíbe permanentemente la importación de desechos plásticos no industriales, estimando que para el 2030 el ahorro de desechos plásticos de difícil degradación sea de 111 millones de toneladas (Brooks et al., 2018).

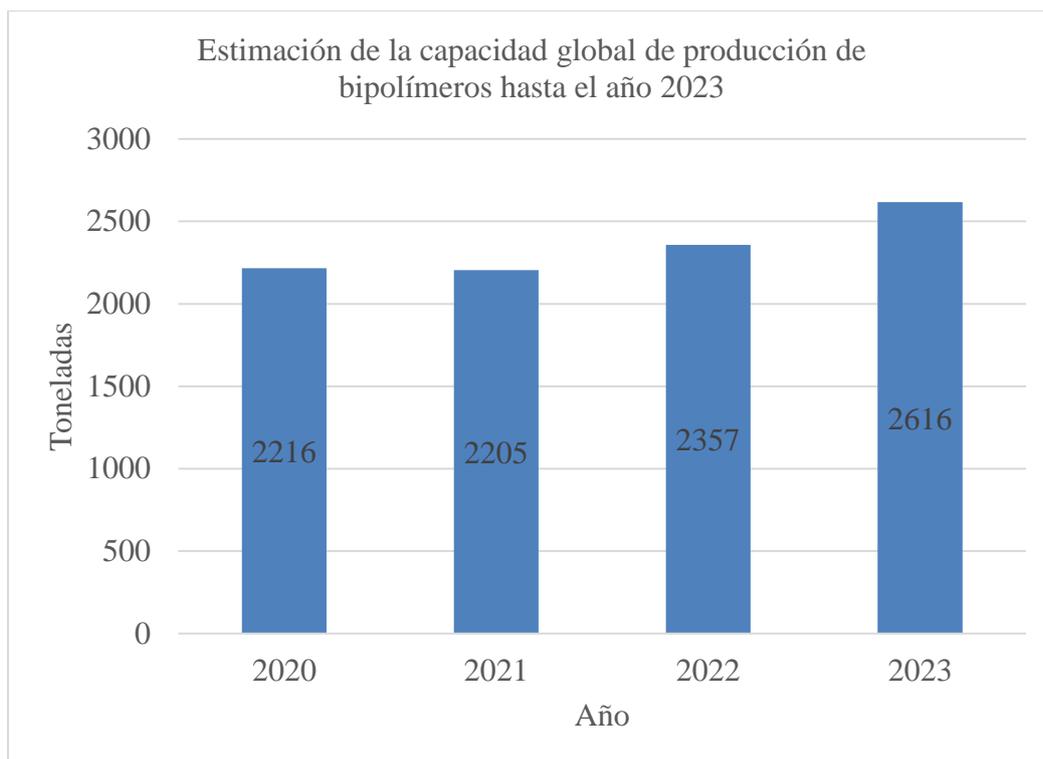


Figura 3. Estimación de producción de biopolímeros.

Fuente:(Helien et al., 2020)

4.2.1 Películas biopoliméricas

El uso excesivo de las películas y embalajes de un solo uso, proveniente del plástico tradicional, provocan un alto impacto ambiental, contribuyendo a la acumulación de residuos plásticos. Debido a esta problemática ambiental y a la escasez de recursos fósiles, se impulsa a la búsqueda de nuevos materiales con alta biodegradabilidad y proveniente de fuentes renovables que puedan mejorar la calidad y extender la vida útil de los productos (Claudia Leites et al., 2021).

Los materiales con mayor estudio de investigación y utilizados como matriz para la síntesis de películas biopoliméricas son recursos renovables como el almidón, celulosa, ácido poliláctico, entre otros. Con la incorporación de refuerzos de otros materiales como fibras, arcillas, microfibrillas de celulosa y nanocristales de celulosa, pueden causar efectos significativos en algunas propiedades de interés para la síntesis y producción de películas de envasado para alimentos (Jawaid & Swain, 2017).

Actualmente países desarrollados están fabricando a gran escala diferentes biopolímeros con aplicaciones bien definidas. Como observamos en la tabla 1, se presentan alternativas para la aplicación de películas biopoliméricas para la fabricación de embalajes rígidos y flexibles, con el fin de sustituir plásticos tradicionales (Yadav et al., 2018).

Tabla 1. Uso de biopolímeros en envases comerciales.

Fuente: (Yadav et al., 2018)

Embalaje rígido			Embalaje flexible		
Material plástico convencional	Materiales alternativos de base biológica	Elementos que se pueden fabricar	Material plástico convencional	Materiales alternativos de base biológica	Elementos que se pueden fabricar
PET	Bio-PET	Botellas para bebida carbonatadas	PS / PP	PLA, Mezclas de PLA/Bio-PET	Películas transparentes
PP	Bio-PP	Tazas para yogur	PS / PP	PLA / PHB	Cápsulas
PET, PP, PS	Bio-PP, PLA	Bandejas	PS	PBAT	Películas retractiles
PE, PP	Mezcla de PLA	Tapas	PE	Bio-PE	Películas elásticas
PET, PS	Mezcla de celulosa y almidón	Cubiertos	PE, PP, PS	Mezcla de PLA / PHA / PHBAT	Bolsas

4.2.2 Biopolímeros en Colombia

En Colombia, el impacto negativo generado por los plásticos tradicionales no es diferente a la tendencia mundial, generando grandes cantidades de desechos que terminan contaminando fuentes hídricas, como lo son el río Amazonas y Magdalena, que se encuentran entre los 20 ríos más contaminados del mundo (Helien et al., 2020). En respuesta a esta problemática, actualmente en Colombia se está impulsando el Acumulado Con El Proyecto de Ley 010 del

2020 “Por la cual se prohíbe en el territorio nacional la fabricación, importación, exportación, comercialización y distribución de plásticos de un solo uso y se dictan otras disposiciones”, con el que se busca prohibir el uso de plásticos de un solo uso, entre los que se encuentran películas rígidas y flexibles, sin embargo, aún está en trámite (Colombia, 2020).

Actualmente, se destacan a nivel comercial dos empresas que llevan más de diez años en el mercado de los biopolímeros. Ecogreen, quien importa y comercializa productos elaborados a base de almidón de maíz, y Greenpack, que se dedica a la importación, diseño, fabricación y comercialización de empaques biodegradables a partir de PLA. También se destacan los proyectos investigativos realizados por la comunidad universitaria, en especial la universidad del Valle y la Universidad Nacional donde desde hace varios años se busca desarrollar nuevas alternativas para fabricar biopolímeros y de esta manera mitigar el uso de los plásticos tradicionales (Helien et al., 2020).

4.3 MATERIAS PRIMAS

El análisis del estudio se centró en películas biopoliméricas cuya matriz está basada en almidón o ácido poliláctico (PLA), y utilizando como material de refuerzo la cascarilla de café, la cascarilla de arroz y los residuos de la naranja.

4.3.1 Matriz

El almidón y el ácido poliláctico (PLA) han sido material de estudio como matriz para la síntesis de biopolímeros elaborados como películas de envases de alimentos. Los dos materiales presentan una alta biodegradabilidad, fácil acceso e idoneidad para el contacto con alimentos. Sin embargo presentan ciertas falencias, que mediante el uso de refuerzos y plastificantes pretenden ser mejoradas para lograr una calidad semejante a los plásticos tradicionales y dominantes del mercado (Collazo Bigliardi, 2019).

4.3.1.1 Almidón

El almidón es uno de los polímeros naturales con mayor potencial para transformarse en biopolímero y así reemplazar algunos de los plásticos tradicionales proveniente de recursos fósiles. Es un material de bajo costo, de gran abundancia, es un recurso renovable y biodegradable; sus principales fuentes son los cereales como el maíz, arroz y trigo, y de tubérculos como la patata y yuca. Su composición es principalmente amilosa y amilopectina,

que comprende aproximadamente el 99% de la masa seca, y juntas forman capas semicristalinas y amorfas (Jiang et al., 2020).

Las propiedades de las películas a base de almidón tienen buenas propiedades ópticas, organolépticas y propiedades mecánicas aceptables, sin embargo, sus propiedades pueden variar por muchos factores, como su fuente, la temperatura, tiempo de formación de la película, uso de plastificantes, condiciones de almacenamiento y la implementación de refuerzos. Mediante el uso de plastificante, se da la transformación del almidón nativo a almidón termoplástico (TPS), y se da mediante un proceso de gelatinización que consiste en aumentar la temperatura y usar un plastificante como glicerol o agua. La plastificación del almidón es importante ya que mantienen la integridad de la película, aumentan su resistencia a la tracción y reducen la elasticidad del material (Thakur et al., 2019). Sin embargo, TPS presenta algunos inconvenientes, como una baja resistencia al agua y baja permeabilidad al vapor de agua, que pueden ser provocadas por una sorción progresiva de agua presente en el ambiente y en consecuencia podría causar una reordenación de fibras polímero-glicerol, llegando a provocar una degradación parcial de la película (Collazo-Bigliardi, Ortega-Toro, & Boix, 2018).

El uso de fibras de celulosa como refuerzo para las películas, han demostrado exitosamente que mejoran significativamente algunas propiedades específicas, como la rigidez, resistencia a la tracción, bajo peso, y no afectan la biodegradabilidad del material. Estas fibras pueden provenir de residuos agrícolas, lo que da un valor agregado al material (Jiang et al., 2020).

4.3.2 Ácido Poliláctico

El ácido poliláctico (PLA) es un poliéster alifático, termoplástico y biodegradable, cuyo monómero es el ácido láctico y puede producirse a partir del almidón. Actualmente es uno de los biopolímeros con mayor producción a escala industrial que cuenta con gran popularidad, ya que sus propiedades mecánicas se asemejan a las del PET (Ubeda et al., 2019).

El PLA, aunque presenta un alto costo, se puede producir a gran escala, mediante la fermentación del almidón para producir ácido láctico y posteriormente una polimerización química (Qin et al., 2011). Se debe tener en cuenta que durante su producción, diversos factores como térmicos y de humedad, pueden conducir a la formación de oligómeros, que son moléculas formadas por unas pocas unidades monoméricas, y al estar en contacto directo con alimentos pueden ser transferidos a estos y presentar un riesgo para el consumidor, sin embargo, diversos estudios indican que los oligómeros se pueden transformar en ácido láctico mediante una hidrólisis alcalina (Ubeda et al., 2019).

Diversos estudios indican que puede ser empleado como películas para envase de alimentos y dispositivos médicos, debido a sus propiedades naturales, sin embargo presenta algunas falencias como poca resistencia térmica y malas propiedades de barrera para el vapor de agua y oxígeno, es por ello que diferentes estudios se centran en mejorar estas propiedades mediante la implementación de refuerzos (Sung et al., 2017a).

4.4 MATERIALES DE REFUERZOS

En este estudio se centró en tres residuos agrícolas: la cascarilla de café, cascarilla de arroz y los residuos de naranja, para su caracterización se hace énfasis en los porcentajes de humedad, celulosa, hemicelulosa, lignina y ceniza.

La cascarilla de arroz tiene una composición de material lignocelulósico similar a la cascarilla de café, materiales atractivos por su biodegradabilidad y aporta propiedades mecánicas a la matriz, como rigidez, resistencia y baja densidad. La celulosa natural obtenida a partir de la cascarilla de arroz y café, se pueden transformar en celulosa microcristalina, microfibrillas de celulosa o nano cristales de celulosa (CNC). El CNC es una mejor opción como material de refuerzo porque la película biopolimérica aumenta su grado de cristalinidad, propiedades mecánicas y térmicas, permitiendo un mejor aprovechamiento de los residuos lignocelulósicos (Collazo-Bigliardi, Ortega-Toro, & Chiralt Boix, 2018).

Los residuos de naranja, aunque tienen una composición menor de materiales lignocelulósicos en comparación con las cascarillas de café y arroz, han demostrado ser excelentes refuerzos ya que además de ofrecer mejoras en las propiedades mecánicas, ofrece excelentes propiedades de barrera para el vapor de agua y oxígeno (Claudia Leites et al., 2021). Incluso estudios como el presentado por Mousavi Kalajahi (2021) donde lleva a cabo la obtención de una matriz para una película biopolimérica a base de residuos de naranja.

4.4.1 Cascarilla de café

El café es una de las bebidas más populares del mundo, esto es debido a su sabor único y sensorial, además del cambio de imagen como un alimento funcional (de Melo Pereira et al., 2020). Sus principales especies son *Coffea Arabica*, cuyas semillas representan aproximadamente el 60% del mercado global, mientras que *Coffea Canephora* representa el 40% restante (Farah & Dos Santos, 2015).

Actualmente, la industria cafetera se considera como uno de los mercados más sólidos, con una producción de 9 millones de toneladas, por un valor de 90 millones de dólares y con buenas expectativas hacia el futuro cercano (Hoseini et al., 2021). Brasil es el mayor productor mundial

de café, seguido por Vietnam, Colombia e Indonesia, que juntos representan el 63% de la producción mundial (de Melo Pereira et al., 2020). Particularmente en Colombia, la Federación Nacional de Cafeteros estima que aproximadamente 550 mil familias dependen económicamente de la producción del café, siendo la *Coffea Arabica* la especie plantada por tradición y favorita por los consumidores (Ceballos-Sierra & Dall'Erba, 2021).

Debido a las grandes cantidades de producción de semillas de café, la industria cafetera produce importantes cantidades de residuos agrícolas, aproximadamente entre el 30 y 50 % del peso del fruto del café son residuos, en los que se encuentran la piel, pulpa, mucilago, pergamino y cascarilla; es por ellos que se deben buscar alternativas para dar valor agregado a estos residuos (Hoseini et al., 2021), ya que por su composición química, especialmente su alto contenido en cafeína y taninos, estos subproductos representan una carga ambiental (Alves et al., 2017).

La cascarilla del café, también conocida como tegumento, piel plateada o paja, es la piel adherida a la semilla del café y su función es proteger a la misma. Es un material rico en polisacáridos, monosacáridos, proteínas y compuestos fenólicos con importante actividad antimicrobiana. En comparación con los demás subproductos del café, este representa una fracción menor a los demás, ya que se estima que para recolectar una tonelada de cascarilla, se requiere alrededor de 120 toneladas de café, sin embargo, si se tiene cuenta los millones de sacos de café producidos anualmente, este subproducto representa un potencial enorme debido a su naturaleza y composición química (de Melo Pereira et al., 2020). Actualmente, la cascarilla es utilizada como fuente de energía o fertilizante, aunque varios estudios sugieren un alto potencial como bebidas, productos de panadería, cosméticos, pigmentos, material antioxidante o como fuente de celulosa y lignocelulosa ideal para diferentes campos de investigación (Santos et al., 2021).

Como se observa en la tabla 2, este residuo agrícola representa una fuente potencial de material celulósico, aunque se debe tener en consideración que estos materiales presentan variación en sus propiedades fisicoquímicas, es decir la composición varía de una planta a otra y dentro de sí misma. Dichos cambios se pueden presentar por diversos motivos, como la edad de la planta, la ubicación geográfica, clima y condiciones del suelo (Bekalo & Reinhardt, 2010).

Tabla 2. Caracterización de la cascarilla de café.

Fuente: Elaboración propia

Muestra		Celulosa	Hemicelulosa	Lignina	Ceniza	Fuente
C	(1)	35,4%	18,2%	23,2%	1,4%	(Collazo-Bigliardi, Ortega-Toro, & Chiralt Boix, 2018)
C-K	(2)	52,6%	19%	20,6%	0,74%	
C-Bt	(3)	61,8%	27,2%	2,6%	0,49%	
C	(4)	23,77%	16,68%	28,58%	5,36%	(Ballesteros et al., 2014)
C	(5)	24,5%	29,7%	23,7%	6,2%	(Bekalo & Reinhardt, 2010)

Al verificar la procedencia de la materia prima, los autores reportan que la muestra (1), (2) y (3) fueron suministradas por la Universidad Surcolombiana de Neiva Colombia, mientras que la muestra (4) es fue proporcionada por NovaDelta Comércio e Indústria de Cafés, SA de Campo Maior, Portugal y la muestra (5) proviene del suroeste de la región de Kaffa, Etiopia; los seis muestras son de la especie *Coffea Arabica*.

En el estudio de Collazo Bigliardi (2018) se caracterizaron 3 muestras diferentes. La muestra (1) es la cascarilla de café nativa, donde adicionalmente se reporta un 17,8% de humedad. La muestra (2) es la muestra que fue llevada al tratamiento alcalino, mientras que a la muestra (3) se le aplicó el tratamiento alcalino y de blanqueamiento. Lo que explica porqué en la muestra (2) y especialmente la (3) tiene una concentración de celulosa elevada en comparación con las demás muestras y un bajo contenido de lignina, que se hace soluble en medios acuosos como a los que fue sometido. Estas microfibrillas, muestra (2) y (3), aumentan su hidrofobicidad, menguando la permeabilidad al vapor de agua y su capacidad para la absorción de agua y facilitan la homogeneidad y morfología de las películas (Collazo-Bigliardi et al., 2019).

La muestra (4), que adicionalmente reporta 18,69% de proteína y 3,78% de grasas, la muestra (5), tienen una composición de celulosa poco menor a la reportada por la muestra (1) lo que indican que son buenas candidatas para obtención microfibrillas de celulosa, mediante el tratamiento alcalino y de blanqueamiento.

Otros estudios como Nzekoue (2020) y Puga (2017), implementaron técnicas de HPLC reportan pequeñas fracciones de compuestos activos que pueden otorgar propiedades

antimicrobianas y antioxidantes. El estudio realizado por Nzekoue (2020) reportó entre 1,6% y 4% de compuestos activos presentes en la cascarilla de café y se detectaron 18 compuestos fenólicos en los que se destaca los ácidos cafeoilquínicos siendo estos los de mayor abundancia y compuestos flavonoides como la rutina, quercetina, kaempferol y quercitrina. Mientras que Puga (2017) también reporta los ácidos clorogénicos como los principales antioxidantes presentes en la cascarilla de café, siendo el ácido 5-cafeoilquínico el de mayor abundancia.

Sin embargo, como lo reporta Bekalo (2010) y Ceballos-Sierra (2021) no es posible conocer composiciones fijas de la cascarilla de café, pero esta muestra ser una excelente fuente de material celuloso y compuestos activos que pueden otorgar propiedades funcionales a las películas.

4.4.2 Cascarilla de arroz

Según la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y Alimentación (FAO), el arroz es el segundo alimento más consumido en el mundo, por lo tanto, la cascarilla de arroz es un subproducto agrícola abundante en el mundo. Brasil es uno de los mayores exportadores, para el año 2018 su producción fue de 11,4 millones de toneladas, lo que arroja alrededor de 2,4 millones de toneladas de cascarilla de arroz (Hafemann et al., 2020). Se estima que en Colombia, se producen aproximadamente 2 millones de toneladas de arroz (Piñeros-Guerrero et al., 2020).

La cascarilla es producida en los molinos de arroz, que generan alrededor de un 23% del peso del arroz sin procesar. Generalmente este residuo es utilizado como material de relleno de tierras, como cama de animales o como fuente de energía en las calderas industriales, generando un alto grado de contaminación en el aire y suelo. Al ser un material de bajo precio, con gran disponibilidad y su naturaleza, se han realizado estudios para dar un valor agregado, como la extracción de sílice, y el aislamiento y producción de celulosa microcristalina que tiene una amplia gama de aplicaciones (Bhandari et al., 2020).

La cascarilla de arroz, está constituida principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina, para realizar el aislamiento de las microfibrillas de celulosa presentes en el complejo, es necesario implementar un tratamiento de blanqueo y álcali que dan como resultado la solubilización de la hemicelulosa y lignina. Cuando ocurre el aislamiento de microfibrillas, el polisacárido adquiere una estructura construida por miles de moléculas D-glucosa ubicadas linealmente, unidas por enlaces β -(1,4) glicosídicos y estabilizado mediante enlaces de

hidrógeno y oxígeno. La celulosa aislada es un material fibroso insoluble en agua, mecánicamente fuerte y biodegradable (Rashid & Dutta, 2020).

En la tabla 3 se observa la composición química reportada por tres estudios, al igual que en las muestras de café, la composición de la cascarilla varía dependiendo de factores como condiciones climáticas, influencias geográficas, tipo de grano y variedad de la planta (Hafemann et al., 2020).

Tabla 3. Caracterización de la cascarilla de arroz.

Fuente: Elaboración propia

Muestra		Humedad	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina	Ceniza	Fuente
R	(1)	14,50%	33,80%	17,10%	21,50%	16,50%	(Collazo-Bigliardi, Ortega-Toro, & Chiralt Boix, 2018)
R-K	(2)	NR	55,90%	15,80%	19,90%	0,59%	
R-Bt	(3)	NR	73,80%	19,20%	1,60%	0,14%	
FB1	(4)	12,14%	70,12%	17,74%	2,91%	NR	(Hafemann et al., 2020)
FB2	(5)	12,23%	73,37%	14,40%	4,65%	NR	
SMH	(6)	NR	39,33%	28,52%	25,90%	16,05%	(Rashid & Dutta, 2020)
SMC	(7)	NR	84,66%	5,32%	1,32%	1,28%	
MSH	(8)	NR	41,59%	30,21%	27,21%	17,55%	
MSC	(9)	NR	89,00%	5,65%	1,10%	1,27%	
LPH	10	NR	52,05%	31,32%	28,73%	18,46%	
LPC	11	NR	91,92%	4,34%	0,72%	1,02%	

Las muestras tres muestras caracterizadas por Collazo-Bigliardi (2018) fueron proporcionadas por Dacsa una empresa maicera de Valencia, España; mientras que las muestras analizadas por Hafemann (2020) utilizó como muestra residuos de un cultivo de arroz en la región de Santa Catarina, Brasil; y en el estudio de Rashid & Dutta (2020) las tres variedades analizadas fueron suministradas por el Instituto Centra de Cultivo Templado de la India.

La caracterización realizada por Collazo-Bigliardi (2018) la muestra (1) es cascarilla de arroz nativa, mientras que a la muestra (2) se le aplicó tratamiento álcali y a la muestra (3) tratamiento alcalino y de blanqueamiento. Por lo que explica el alto contenido de celulosa de estas dos últimas, en comparación con la muestra (1).

Al igual que la muestra (3), las muestras (4) y (5) caracterizadas en el estudio de Hafemann (2020) se les aplicó tratamiento alcalino y de blanqueamiento, variando la secuencia en que

fueron aplicados los tratamientos, posteriormente se le realizó una hidrólisis ácida con el fin de obtener CNC y finalmente se realizó la caracterización. Como se puede observar en la tabla 3, se concentró satisfactoriamente la celulosa, aunque teniendo en cuenta la semejanza de las composiciones obtenidas y las rutas aplicado a los tratamientos, en la segunda ruta hubo un menor gasto energético lo que se deduce como una ventaja económica.

En el estudio realizado por Rashid & Dutta (2020) se caracterizaron tres muestras de cascarilla de grano corto, medio y largo, codificandos como SMH, MSH y LPH respectivamente. Estas muestras al igual que las muestras de estudios anteriores se les realizó la extracción de celulosa mediante tratamiento alcalino y de blanqueamiento, para ser codificado nuevamente como SMC, MSC y LPC. Al comparar las muestras nativas (6, 8 y 10), con la muestra nativa (1) se puede decir que esta última se asemeja mas a la proviniente de grano corto, siendo este tamaño el que menor cantidad de celulosa reporta y el de grano largo el de mayor cantidad. Aun así, los tres tipos de granos se aisló exitosamente la celulosa, pero la muestra (11) muestra una concentración excelente y una reducción satisfactoria de lignocelulosa y lignina.

Al comparar las muestras que recibieron tratamiento alcalino y de blanqueo, se observa como estas lograron una mayor concentración de celulosa y reducción significativa de lignina, compuesto que debe ser reducido para la purificación de la celulosa y puede interferir en caso de que se requiera aislar CNC (Hafemann et al., 2020).

Otros estudios, como el reportado por Ding (2019) y Gao (2018), destacan la presencia de compuestos fenólicos en la cascarilla de arroz, detectados mediante la técnica de HPLC. Ding (2019) identificó doce compuestos fenólicos siendo el ácido ferúlico, el ácido gálico y el ácido protocatecuico los de mayor presencia en las muestras, además de ácido cafeico, compuesto también presente en la cascarilla de café (Puga et al., 2017). El estudio de Gao (2018) igualmente reporta la presencia de compuestos fenólicos y flavonoides en las muestras de cascarilla analizadas, siendo el ácido p -hidroxibenzoico, ácido cafeico, ácido p- cumarico y acido ferúlico los de mayor presencia. Estos compuestos representan una importante actividad antioxidante ya que según Ding (2019) proporciona el 90% de actividad antioxidante en el arroz integral.

4.4.3 Residuos de la naranja

La naranja dulce, es el fruto producido por la planta *Citrus Sinensis* (L) y sus principales variedades son: la naranja rubia, naranja ombligo y naranja sanguina, este fruto es consumido

generalmente como zumo de naranja o como fruta fresca. La otra especie se denominada naranja amarga, *citrus aurantium* que es usada en la industria alimentaria como aderezo, en fragancias y aplicaciones médicas (Farag et al., 2020).

La naranja dulce es el cítrico más popular, con una producción mundial de 41,7 millones de toneladas entre el año 2019 al 2020, siendo Brasil el mayor productor mundial. En el mercado colombiano, según el DANE para el año 2017, la producción fue de 456 mil toneladas y se esperan mayores cosechas para los años siguientes (Ortiz et al., 2020).

Los residuos de la naranja son producidos cuando esta es consumida o procesada, y está constituida por cáscara, pulpa o bagazo y semillas. Dependiendo de la variedad de la fruta, los residuos representan alrededor del 30% al 50% de la fruta, siendo la cáscara el 95% de estos residuos, provocando serios problemas para su eliminación. Los residuos de la naranja generalmente son llevados a compostaje, digestión anaeróbica y en ocasiones como fuente de energía aumentando el impacto ambiental (Ortiz-Sanchez et al., 2021), aunque algunos estudios buscan darle valor agregado, procesándolos para la obtención de biogás, etanol, compuestos aromatizantes, aceites esenciales, y fibras (Farag et al., 2020).

En la tabla 4 se observa la composición química de los residuos, donde a diferencia de las cascarillas de café y arroz, se destaca la presencia de pectina.

Tabla 4. Caracterización de los residuos de la naranja.

Fuente: Elaboración propia.

Humedad	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina	Ceniza	Pectina	Fuente
9,7%	14,6%	1,2%	8,4%	4%	0	(Claudia Leites et al., 2021)
1,5%	17,1%	16,6%	28,7%	2,3%	35,3%	(Alvarez et al., 2018)
6,5%	28,98%	31,7%	9,52%	2,66%	29,8%	(Bhattacharjee & Biswas, 2019)
NR	37,08%	11,04%	7,52%	2,56%	23,02%	(Marín et al., 2007)

La muestra analizada por Claudia Leites (2021) fue comprada en un mercado local de Porto Alegre, Brasil; previa a la caracterización los residuos de la naranja (piel, bagazo y semillas) se prepararon en forma de polvo, deshidratándolo y con un molino de cuchillos se llevó a partículas menores de 0,18 mm, manteniéndolo refrigerado hasta su caracterización. Los residuos analizados por Alvarez (2018) provienen de naranjas comercializadas en Bilbao,

España; esta caracterización se realizó desarrollando un modelo cinético basado en un mecanismo multicomponente, que analiza la formación de compuestos volátiles mediante cuatro reacciones concurrentes correspondientes a la descomposición de los principales componentes reportados en otros estudios. Al igual que el estudio anterior, la muestra del estudio realizado por Bhattacharjee & Biswas (2019) fue caracterizada por pirólisis con diferencias en los rangos de temperatura trabajadas, dicha pirólisis se realizó a unas muestras suministradas por una tienda de frutas de Sealdah, India. Finalmente, en el estudio realizado por Marín (2007) examinó muestras obtenidas de huertos comerciales ubicados al suroeste de España y su caracterización se dio por métodos implementados en otros estudios de alimentos. En el estudio de Claudia Leites (2021) adicional a la composición suministrada en la tabla 4, se reporta un 50% correspondiente a carbohidratos, un 17% de azúcares y 4% de lípidos en la muestra analizada. Mientras que en Alvarez (2018) la lignina es particularmente alta porque el autor la reportó junto con azúcares y proteínas.

En el estudio de Marín (2017) reporta un contenido de proteína y azúcares de 9,06% y 9,57% respectivamente; también reporta 4,5% de flavonoides, compuesto reportado también en las muestras de cascarilla de arroz, este ácido fenólico se encuentra de forma libre o conjugada, y es un compuesto que aporta actividad antioxidante al fruto, siendo la cáscara de la naranja dulce una de las fuentes más ricas de este compuesto (Frag et al., 2020).

La pectina puede estar relacionada con el aumento de la solubilidad en agua de las películas, en los residuos de la naranja representa un porcentaje importante en los diferentes estudios, aunque en la muestra reportada por Claudia Leites (2021) su contenido es nulo, esto se debe a el tratamiento aplicado para convertir los residuos en polvo y posteriormente ser caracterizado. Respecto a compuestos activos presentes en los residuos de la naranja, Alvarez (2018) mediante pirólisis detectó la presencia de 2,3-dihidro-3,5-dihidroxi-5-metil-4H-piran-4-ona componente con alta actividad antimicrobiana. Mientras que Marín (2007) y Roussos (2011) reportó contenido de flavonoides, compuesto antioxidante presente también en muestras de cascarilla de café y arroz.

También es posible obtención de microfibrillas de celulosa a partir de los residuos de la naranja, como lo reporta Mariño (2018), quien al igual que en los estudios de cascarilla de café y arroz, obtuvo microfibrillas a partir de un tratamiento alcalino y de blanqueamiento. De esta manera, al ser incorporado a la matriz, lograría un mayor impacto en la rigidez del material, aunque se debe tener en cuenta que los residuos de la naranja, en comparación con las cascarillas de café

y arroz, generalmente reporta un contenido menor de celulosa y en consecuencia su menor rendimiento para la obtención de fibrillas o CNC (Mariño et al., 2018).

4.4.4 Comparación de los posibles materiales de refuerzo

A continuación, se presenta la gráfica 4, donde se compara la composición promedio de las diferentes muestras nativas de cascarilla de café, cascarilla de arroz y naranja. Dichos datos se obtuvieron a partir de la tabla 2, 3 y 4; donde se calculó el promedio de los diferentes compuestos.

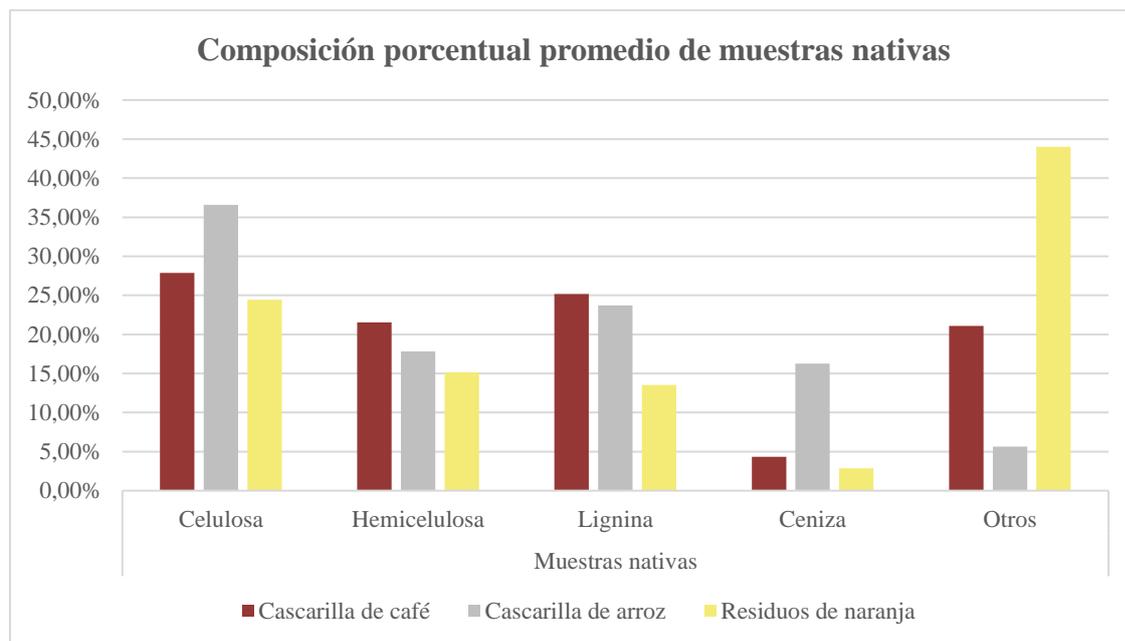


Figura 4. Composición porcentual promedio de muestras nativas

Fuente: Elaboración propia.

Como se puede observar en la gráfica anterior, la cascarilla de arroz en comparación con los otros materiales de estudio, presenta un mayor contenido de celulosa, factor clave para aumentar la resistencia a la tracción del material, al ser incorporado a la película como fibra nativa o igualmente si se requiere hacer un aislamiento de fibrillas de celulosa o CNC.

El contenido de “otros” está constituido por humedad, compuestos activos, entre otros. Los residuos de la naranja, reportan un alto contenido porque en este se incluye el contenido de pectina, carbohidratos y lípidos. La pectina, quien representa un alto contenido puede relacionarse con el contenido de humedad de la película a la que sea incorporada, y puede provocar una biodegradabilidad acelerada del biopolímero.

En la figura 5, se presenta la composición porcentual promedio de las muestras que recibieron tratamiento alcalino y de blanqueamiento. En esta gráfica se exenta los residuos de la naranja, ya que estos no recibieron dicho tratamiento.

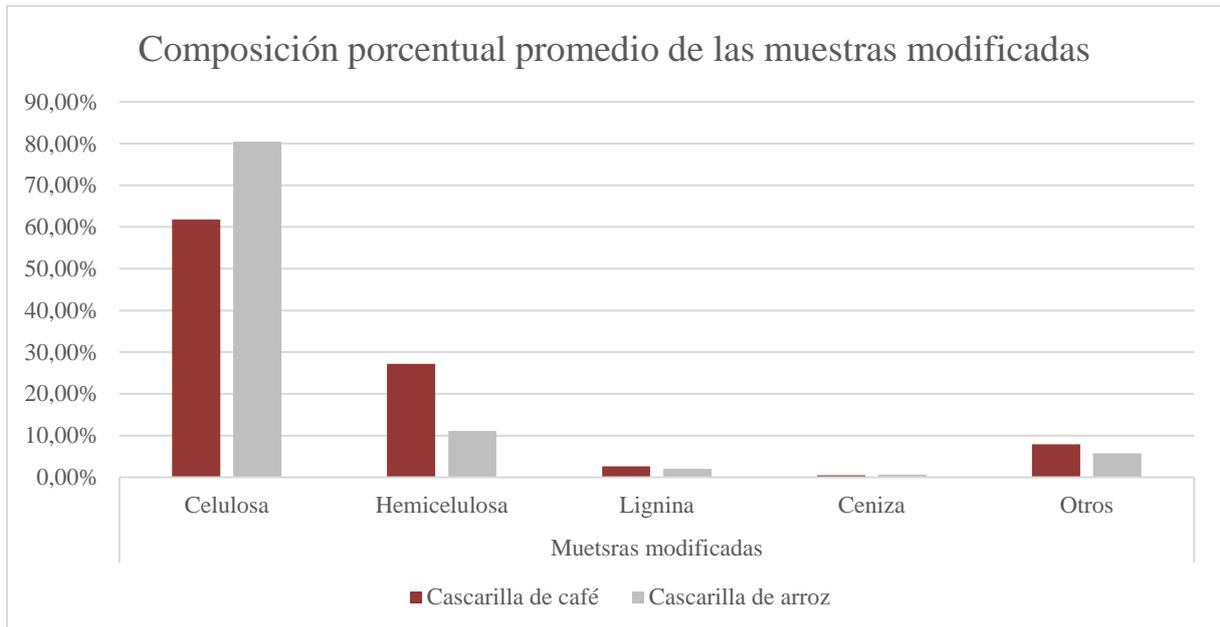


Figura 5. Composición porcentual promedio de muestras con tratamiento alcalino y blanqueamiento.

Fuente: Elaboración propia.

Al aplicar el tratamiento alcalino y de blanqueamiento a los materiales celulósicos, se obtienen las microfibrillas de celulosa (Collazo-Bigliardi, Ortega-Toro, & Chiralt Boix, 2018), que como se observa en la figura 5, el contenido de celulosa tiene una mayor concentración en las muestras de cascarilla de arroz, esto se puede deber al alto contenido de celulosa de las muestras nativas, como se puede observar en la figura 4.

Igualmente se resalta que, en los dos tipos de cascarillas, al aplicar los tratamientos resulta altamente efectivo para la concentración de celulosa, pasando de una concentración de celulosa promedio de 27,81% a 61,8% para la cascarilla de café y de un 37% a un 80% para la cascarilla de arroz.

Los tratamientos aplicados, cumplen con el objetivo de reducir la presencia de hemicelulosa y lignina, compuestos que pueden interferir en la adhesión de los refuerzos a la matriz de la película; además de conservar la actividad antioxidante y antimicrobiana proveniente de los compuestos activos (Claudia Leites et al., 2021).

4.5 CARACTERIZACIÓN DE PELICULAS

A continuación, se presenta el análisis de las películas sintetizadas, así como en la tabla 5 se aprecia la fracción másica para la síntesis de las películas, mientras que en la tabla 6 se observa las propiedades de tracción de películas sintetizadas a partir de almidón y PLA, y reforzadas con cascarilla de café, cascarilla de arroz o residuos de naranja.

Tabla 5. Caracterización de las muestras.

Fuente: Elaboración propia

Muestras	X _S	X _{Gly}	X _F		Referencia
A1	0,77	0,23			(Collazo-Bigliardi, Ortega-Toro, & Boix, 2018)
A2	0,76	0,23	0,01		
A3	0,73	0,22	0,05		
A4	0,69	0,21	0,1		
A5	0,76	0,23	0,01		
A6	0,73	0,22	0,05		
A7	0,69	0,21	0,1		
	X _S	X _{Gly}	X _F	X _A	
B8	0,7692	0,2308			(Collazo-Bigliardi et al., 2019)
B9	0,7692	0,1615		0,0692	
B10	0,7308	0,2192	0,05		
B11	0,7308	0,1535	0,05	0,0658	
B12	0,7308	0,2192	0,05		
B13	0,7308	0,1535	0,05	0,0658	
	X _S	X _{Gly}	X _{Pcl}	X _{A,R}	
C14	0,7692	0,2308			(Piñeros-Guerrero et al., 2020)
C15	0,7143	0,2143	0,0714		
C16	0,7138	0,2141	0,0714	0,0007	
C17	0,7686	0,2306		0,0008	
C18	0,7128	0,2138	0,713	0,0021	
C19	0,7675	0,2302		0,0023	
	X _S	X _{Gly}	X _{A_polvo}	X _{A_Acuoso}	
D20	0,7	0,3			(Claudia Leites et al., 2021)
D21	0,7	0,27	0,03		
D22	0,7	0,27		0,03	

	X_S	X_{Agua}	X_{OZN}		
E23	0,99	0,01			(Wang et al., 2019)
E24	0,9	0,01	0,09		
E25	0,7	0,01	0,29		
E26	0,495	0,01	0,495		
E27	0,297	0,01	693		
	X_{PILA}	X_{CNC-C}			
F28	1				(Sung et al., 2017a)
F29	0,99	0,01			
F30	0,97	0,03			
F31	0,95	0,05			
	X_{PILA}	X_{FR}	X_{PBA}		
G32	0,9	0,1			(Qin et al., 2011)
G33	0,9	0,067	0,167		
G34	0,9	0,04	0,06		

Tabla 6. Caracterización de las películas

Fuente: Elaboración propia.

Muestra	Espesor [mm]	Módulo de Young [MPa]	Esfuerzo de tensión [MPa]	Porcentaje de estiramiento [%]	WVP	OP	Tg	Referencia			
A1	0,22	260	13	12	11,1	4,8		(Collazo-Bigliardi, Ortega-Toro, & Boix, 2018)			
A2	0,21	399	153%	9	69%	13	92%		12,5	4,9	
A3	0,26	563	217%	12,2	94%	7	100%		12,7	4,8	
A4	0,22	822	316%	19	146%	3	54%		10,7	3,9	
A5	0,23	430	165%	11,3	87%	7	23%		10,4	4	
A6	0,21	671	258%	16,5	127%	4	54%		11,5	4,3	
A7	0,24	863	332%	17	131%	3	31%		10,6	4,3	
B8		77		5,2		64,9		14,9	10,4	96	(Collazo-Bigliardi et al., 2019)
B9		344	447%	9,2	177%	14,2	22%	11,6	2,4	94	
B10		83	108%	4,5	87%	30,7	47%	14,8	11,41	111	
B11		386	501%	11,2	215%	12,9	20%	13,7	2,4	95	
B12		104	135%	5,8	112%	29,7	46%	15,6	10,5	97	
B13		541	703%	12,1	233%	16,4	25%	12,2	2,1	101	
C14	0,24	127		4		16					(Piñeros-Guerrero et al., 2020)
C15	0,41	120	94%	3,46	87%	12	75%				
C16	0,4	94	74%	2,3	58%	15,9	99%				
C17	0,25	122	96%	2,6	65%	15,4	96%				
C18	0,73	109	86%	2,74	69%	14,4	90%				
C19	0,27	104	82%	2,79	70%	14,6	91%				

D20	0,146	18		2,4		184		0,52			(Claudia Leites et al., 2021)
D21	0,152	47	261%	3,7	154%	89	48%	0,51			
D22	0,158	7	39%	1,3	54%	204	229%	0,57			
E23	0,122	9,42				25,5		6,62	2,78		(Wang et al., 2019)
E24	0,154	10,21	108%			26,48	104%	4,45	2,3		
E25	0,142	12,19	129%			29,14	110%	3,78	1,91		
E26	0,137	12,19	129%			30,91	106%	3,02	1,8		
E27	0,129	10,12	107%			35,65	115%	2,15	1,79		
F28		1166		54,6		6,3		5,42	301	61,4	(Sung et al., 2017a)
F29		1343	115%	56,2	103%	6,4	102%	4,33	120,9	61,1	
F30		1419	122%	59,9	110%	5,5	87%	3,67	99	60,3	
F31		1442	124%	54,9	101%	4,9	78%	3,5	87,1	60,2	
G32				24		3,85				58,8	(Qin et al., 2011)
G33				30	125%	4,15	108%			59,4	
G34				20,03	83%	4,6	119%			59,1	

4.5.1 Películas sintetizadas a base de almidón

Como se describe a continuación, los estudios de Collazo-Bigliardi (2018), Collazo-Bigliardi (2019), Piñeros-Guerrero (2020) y Claudia Leites (2021) utilizaron TPS como base para la síntesis de biopolímeros. Este TPS se obtuvo de la plastificación del almidón con glicerol en proporción 1:0,3. Mientras que Wang (2019) la gelatinización se realizó con agua. A continuación, una pequeña descripción de cómo se sintetizaron las películas utilizando los diferentes residuos agrícolas como refuerzo.

En el estudio de Collazo-Bigliardi (2018) se sintetizaron películas utilizando TPS como base y suministrando fibras de celulosa al 1%, 5% y 10% en peso/peso tanto de cascarilla de café como de arroz.

En el estudio presentado por Collazo-Bigliardi (2019), se sintetizaron películas a base de TPS, se preparó un extracto de compuestos de las cascarillas, obteniendo un polvo que sería suministrado a la película y determinando experimentalmente que la mejor proporción fue de 8% peso/peso. Al igual que en el estudio de Collazo-Bigliardi (2018) el almidón plastificado proviene del maíz y a las cascarillas se redujo su tamaño, para después aplicar el tratamiento alcalino y de blanqueamiento, obteniendo así las fibras de celulosas y empleándolas como refuerzo de las películas; estos tratamientos se aplican con la finalidad de obtener refuerzos con una mayor concentración de celulosa, como queda evidenciado en la tabla 2 y 3. En este estudio se prepararon cuatro muestras, dos reforzadas con el extracto en polvo y fibras de cascarilla, y las otras dos películas reforzadas solo con fibras de cascarilla suministradas a un 5% de pesos/peso de la muestra.

Piñeros-Guerrero (2020) se sintetizó una película a base de TPS, que fue reforzado con poli ϵ -caprolactona (PCL) y un extracto antioxidante de cascarilla de arroz con el fin de dar propiedades antimicrobianas y antioxidantes a la matriz.

En el estudio presentado por Claudia Leites (2021) se trabajó con TPS como base, se tomaron los residuos de la naranja que con un proceso de deshidratación y molienda fueron convertidos en polvo, posteriormente parte de este polvo fue remojado con agua y con ayuda de filtración se obtuvo un extracto acuoso. Para la síntesis de la película, se agregó el polvo con una proporción de 10% peso /peso de almidón. Mientras que otra película fue reforzada con el extracto de residuo de naranja. También se sintetizó una película de TPS sin refuerzo, para ser usada como control y al igual que en el estudio de Piñeros-Guerrero (2020) el almidón proviene de la yuca.

En el estudio presentado por Wang (2019) se sintetizó una película comestible, a base de almidón y reforzada con una mezcla de zeína-acete de cáscara de naranja. La zeína es una proteína insoluble en agua proveniente del maíz y es utilizada en alimentación y otras industrias, en este estudio tuvo como objetivo encapsular el aceite proveniente de la cáscara de naranja. Se determinó experimentalmente que la mezcla óptima para la encapsulación de zeína-acete se da en proporción 3:10, ya que en proporciones mayores la zeína era insuficiente, produciendo gotitas de aceite y formando esferas solidas de zeína. Se analizaron 5 muestras, la primera que es un blanco de almidón y para las demás se agregó el refuerzo en diferentes proporciones.

4.5.1.1 Comparación de las películas analizadas a base de almidón

Todas las películas que fueron caracterizadas tienen un grosor menor a 1 mm y previa a su caracterización las películas fueron almacenadas a condiciones normales durante una semana, excepto las muestras analizadas por Claudia Leites (2021) que sólo se almaceno por 4 días.

Las muestras analizadas en los estudios de Collazo-Bigliardi (2018), Collazo-Bigliardi (2019) y la muestra (D21) de Claudia Leites (2021) aumentaron su rigidez, aunque se nota una disminución del porcentaje de estiramiento. Caso contrario para la muestra (D22) que aumentó significativamente su extensibilidad, esto puede ser provocado por el refuerzo que estaba en forma acuosa, por lo que la película tenderá a solubilizarse y en consecuencia el módulo de Young y la resistencia a la tracción se vieron seriamente afectados. En las muestras reportadas por el estudio de Piñeros-Guerrero (2020) el módulo de Young, resistencia a la tracción y porcentaje de estiramiento se vieron reducidos, a diferencia de los demás estudios donde se implementó la cascarilla de arroz, esto puede deberse a la capacidad del extracto para hidrolizar el PCL por la naturaleza ácida de los polifenoles. Las muestras analizadas por Wang (2019) no mostraron cambios significativos en cuanto al módulo de Young y el porcentaje de estiramiento, aunque mostraron una mejor flexibilidad.

La incorporación de fibras de cascarilla de café y arroz no impactaron significativamente la permeabilidad de vapor de agua y oxígeno de las películas, en comparación con las películas reforzadas con residuos de naranja, que redujeron la permeabilidad en rangos de 50% y 75%.

En el estudio realizado por Collazo-Bigliardi (2019) se midió la actividad antioxidante por el método de reducción DPPH, frente a *E. Coli* y *L. innocua*, donde las muestras reforzadas con extracto antioxidante de cascarilla de café mostraron un mayor efecto inhibitor frente a *E. Coli* en comparación con las películas tratadas con cascarilla de arroz, esto se debe a la presencia de

ácido cafeico y clorogénico, agentes altamente efectivos frente a estos agentes patógenos; frente a *L. innocua*, los dos extractos demostraron buenos resultados. Las muestras analizadas por Claudia Leites (2021) y Wang (2019) que sintetizaron películas reforzadas con residuos de naranja, determinaron mediante ensayos de eliminación de radicales DPPH, conducen generalmente a un aumento en la actividad antioxidante de las películas, aunque Claudia Leites (2021) al evaluar la actividad antimicrobiana contra *Staphylococcus aureus*, una bacteria grampositiva, se concluyó que la actividad antimicrobiana fue insuficiente frente a este microorganismo, mientras que el estudio realizado por Wang (2019) que utilizó extractos de PCL en la matriz de almidón y demostró tener un excelente efecto inhibitor sobre este microorganismo.

Basados en la información consignada en la tabla 6, las películas reforzadas con microfibrillas de cascarilla de arroz en una proporción de 5% peso/peso, muestran un mayor porcentaje de mejoramiento en el módulo de Young y esfuerzo de tensión, en comparación con los demás materiales analizados; dichas propiedades muestran una mejoría adicional al incorporar un extracto de compuestos activos. Sin embargo, las películas reforzadas con microfibrillas derivadas de la cascarilla de café también muestran un impacto significativo en las propiedades mecánicas, se reporta una mayor actividad antioxidante y antimicrobiana en las películas, propiedad funcional importante a la hora de dar un uso aplicado a las películas.

La temperatura de transición vítrea no se vio afectada por la implementación de las fibras como refuerzo, pero el uso de PCL en Wang (2019) y Piñeros-Guerrero (2020) provocaron una pequeña reducción.

En todos los estudios se analizó la morfología de la película mediante un ensayo de microscopía electrónica de barrido (SEM), resaltando la importancia de conseguir una película donde matrices y refuerzos sean compatibles, y así formar películas lisas, uniformes y ordenadas, factores que afectan seriamente el comportamiento mecánico de la película, ya que la formación de grietas o cúmulos pueden causar puntos de tensión y daños en el material (Clavijo, 2013).

En la figura 6, se compara los porcentajes de mejoramiento de las muestras (B11), (B13) y (D21). Estas muestras fueron las que mostraron un mayor impacto en sus propiedades mecánicas y de barrera, al ser reforzadas con cascarilla de café, cascarilla de arroz y residuos de naranja.

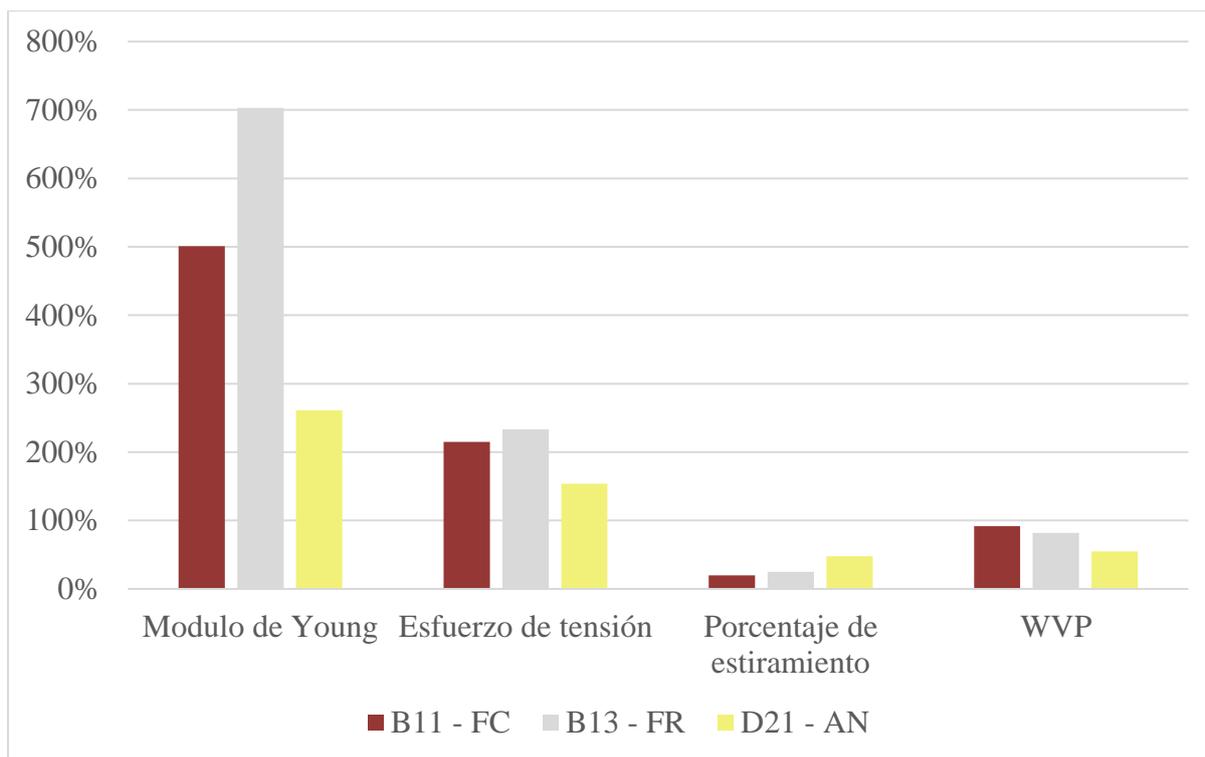


Figura 6. Comparación de los porcentajes de mejoramiento otorgado por los refuerzos de cascarilla de café, cascarilla de arroz y residuos de naranja.

Fuente: Elaboración propia.

Las muestras (B11) y (B13) analizadas por Collazo-Bigliardi (2019) que fueron reforzadas con una proporción de 5% peso/peso por los extractos, y fibra de cascarilla de café y arroz respectivamente, muestran un porcentaje de mejoramiento significativamente mayor en el módulo de Young y esfuerzo de tensión en comparación con los demás estudios. Mientras que la muestra (D21) analizada por Claudia Leites (2021) reforzada con residuos de naranja, son las únicas que muestran un cambio significativo en la permeabilidad del vapor de agua, reduciéndola en rangos de 75%, aunque su impacto en el módulo de Young, no es significativo en comparación con las muestras reforzadas con cascarilla de café y arroz.

A pesar de los diferentes refuerzos utilizados para la síntesis de biopolímeros, al comparar las propiedades mecánicas de las películas analizadas con las películas plásticas comerciales de polietileno de baja densidad, estas tiene una resistencia a la tracción de 10MPa, una elongación a la rotura de 280% y un módulo elástico de 64 MPa, por lo que es necesario estudios adicionales para mejorar las propiedades mecánicas y así alcanzar una resistencia semejante a la que se maneja en el mercado (Claudia Leites et al., 2021).

4.5.2 Películas sintetizadas a base de PLA

En el estudio presentado por Sung (2017) se sintetizó una película usando como matriz PLA y nano cristales de celulosa (CNC) como refuerzo, proveniente de la cascarilla del café. Al igual que en los estudios presentados por Collazo-Bigliardi (2018) y Collazo-Bigliardi (2019) las cascarillas fueron sometidas a una reducción de tamaño, para después aplicar un tratamiento alcalino y de blanqueamiento, obteniendo así las fibras de celulosa. Posteriormente las fibras fueron sometidas a una hidrólisis ácida, empleando ácido sulfúrico y así obtener los CNC, material valioso que aumenta la hidrofobicidad, reduciendo la permeabilidad al vapor de agua y su capacidad para la absorción de agua (Collazo-Bigliardi, Ortega-Toro, & Chiralt Boix, 2018). La síntesis de la película se dio con ayuda de una extrusora de doble husillo co-rotatoria, donde se mezclaron los gránulos de PLA con polvos de CNC a diferentes proporciones. Estas películas se almacenaron a condiciones normales y posteriormente fueron caracterizadas.

En el estudio realizado por Qin (2011) se sintetizó una película a base de PLA y reforzada con fibra de cascarilla de arroz modificada. En este estudio se utilizó como blanco, una película reforzada al 10% con fibra de arroz, y las otras dos muestras estar reforzadas con la fibra modificada, dicha modificación de la cascarilla de arroz se dio al mezclar la fibra con acrilato de butilo (PBA), esto con el fin de mejorar la morfología de la fibra y evitar puntos críticos. La síntesis se dio mezclando el PLA y la fibra modificada en diferentes proporciones, dicha mezcla se dio en estado fundido en un reómetro y las películas fueron moldeadas por presando en caliente a 175°C.

4.5.2.1 Comparación de las películas analizadas a base de PLA

En el estudio de Sung (2017) el aumento del módulo de Young se vio relacionado directamente con la adición de CNC, caso contrario para el porcentaje de elongación, mientras que el esfuerzo a la tensión aumento en un 10% para la muestra con concentración de 3% de CNC, siendo la muestra (F30) la que demostró mejores propiedades mecánicas, por encima de la muestra con 5% de concentración, como queda evidenciado en la figura 7. Este comportamiento se debe a que al aumentar el contenido CNC, estas partículas tienden a aglomerarse formando grupos más grandes en lugar de unirse al PLA. Respecto al porcentaje de estiramiento, para las muestras de Sung (2017) al igual que Qin (2011) a menor proporción de refuerzo de fibra, aumenta el porcentaje de dicha propiedad.

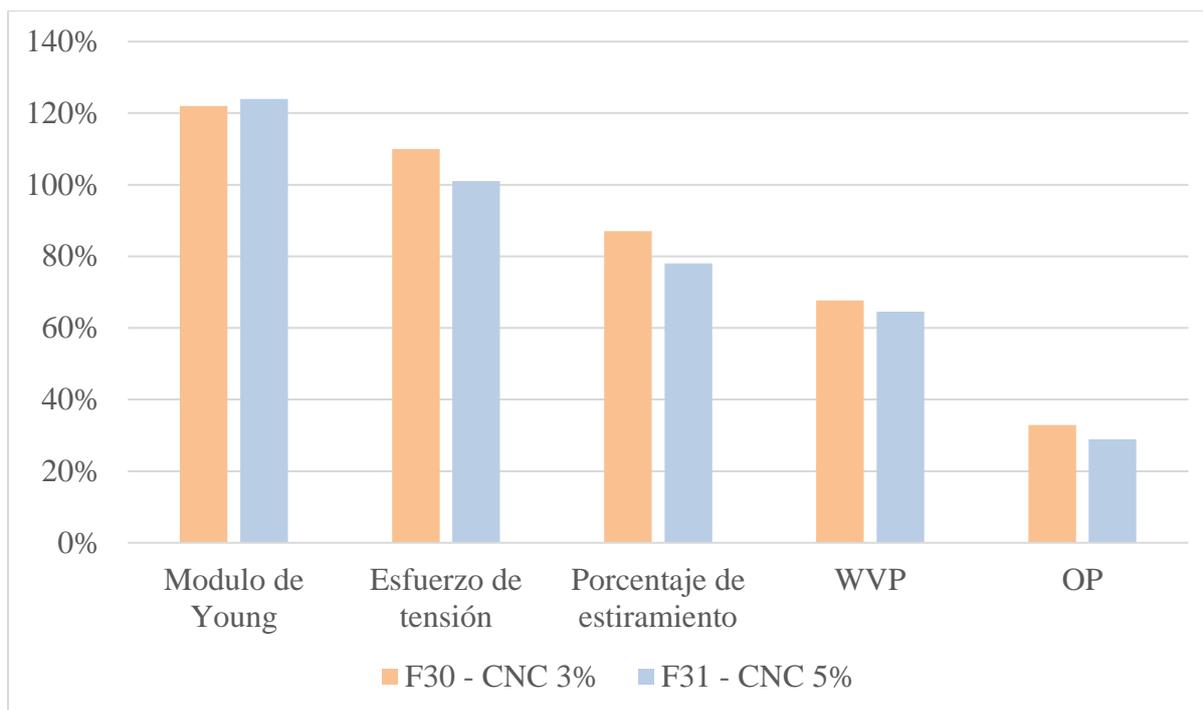


Figura 7. Comparación de los porcentajes de mejoramiento obtenidos en la muestra F30 y F31.

Fuente: Elaboración propia.

Teniendo en cuenta la proporción de fibra suministrada a la muestra (F33) de Qin (2011) se puede afirmar que el PBA cumple con mejorar la morfología de la película, ya que se incorporó menos fibra de cascarilla, pero aumentó el esfuerzo a la tensión aumenta. Sin embargo, el exceso de PBA frente a un bajo porcentaje de fibra de arroz puede afectar esta propiedad como se ve en la muestra (F34).

Como se esperaba, para las muestras analizadas en Sung (2017), el aumento de CNC es inversamente proporcional a la permeabilidad del vapor de agua (WVP) y permeabilidad de oxígeno (OP), ya que como se observa en la tabla 6, a medida que aumenta la concentración de CNC la permeabilidad de la película es reducida. Dicho cambio porcentual se asemeja a las muestras analizadas por Collazo-Bigliardi (2019) donde se empleó extracto y fibras de cascarilla como material de refuerzo.

El análisis morfológico reportado por Sung (2017) muestra que el método de extrusión empleado para la dispersión de CNC en la película es apropiado, comparado con otros métodos como el de fundición con disolvente, este último además de utilizar disolventes nocivos, resulta ser un poco más costoso. Al analizar las imágenes arrojadas por SEM, se observa una película lisa y homogénea, además se puede constatar que las películas reforzadas con bajos niveles de CNC presentaban una mejor dispersión. Para el estudio presentado por Qin (2011) la

morfología de la película muestra una fibra por fuera de la matriz, lo que indica una mala adhesión entre el PLA y la fibra modificada de cascarilla. Estos defectos pueden indicar que el exceso de PBA termina interfiriendo en la correcta dispersión de las fibras afectando la resistencia mecánica de la película (Clavijo, 2013).

Al igual que en las películas sintetizadas a partir de TPS, las películas de PLA reforzadas con microfibrillas y CNC derivadas de la cascarilla de arroz muestran un mejor porcentaje de mejoramiento en el módulo de Young y esfuerzo de tensión. Igualmente, la adición de refuerzos no causó cambios significativos en la temperatura de transición vítrea (Tg).

4.6 FABRICACIÓN DE UNA PELÍCULA

4.6.1 Preparación del material de refuerzo

Las películas reforzadas ya sea con fibrillas de celulosa o CNC aislados a partir del residuo, provocan un mayor impacto en el mejoramiento de las propiedades funcionales de la película. Dicho material de refuerzo se puede obtener aplicando los tratamientos descritos a continuación (Collazo-Bigliardi et al., 2019).

4.6.1.1 Pretratamiento de la materia prima

La cascarilla se debe lavar con agua destilada para eliminar las impurezas y se lleva a un horno de convección con flujo de aire forzado a 60 °C, hasta que alcance el equilibrio de humedad. La cascarilla puede ser almacenada en un recipiente hermético hasta su uso (Hafemann et al., 2020).

4.6.1.2 Extracción de compuestos activos

Para la extracción de los compuestos activos, se toman 650 gramos de muestra y se reduce hasta un tamaño medio de 0,75 mm. Esta masa se lleva a un reactor batch con 3 L de agua destilada, a una temperatura de 180 °C y una presión de 9,5 bar, durante una hora. El extracto se concentró llevándolo a 90 °C con agitación continua. Para la obtención del polvo el extracto acuoso se debe secar por atomización operando a 180 °C y 90 °C de temperatura de salida, la velocidad del disco atomizador debe operar a 24 mil rpm. La actividad antioxidante se puede medir usando el método de reducción DPPH (Collazo-Bigliardi et al., 2019).

4.6.1.3 Tratamiento alcalino

En primer lugar, mediante un proceso de molienda se debe reducir el tamaño del material de refuerzo a un tamaño medio entre 2 y 3mm. Para el tratamiento alcalino se debe preparar una solución de NaOH a 4% en peso, con una relación en masa de la solución sólida de 1:20, a una temperatura de 80 °C durante 3 horas y con agitación continua. Posteriormente con ayuda de

un filtro, el sólido se lava varias veces con agua destilada hasta que se elimine la solución alcalina. (Collazo-Bigliardi, Ortega-Toro, & Chiralt Boix, 2018).

4.6.1.4 Tratamiento blanqueador

Para el tratamiento de blanqueo se deben mezclar partes iguales de solución tampón de acetato, clorito de sodio a 1,7% en peso y agua destilada con el sólido tratado con álcali, con una relación masa 1:20, sometiéndolo a temperatura de 100 °C durante 4 horas. El procedimiento se debe repetir hasta que las muestras queden completamente blancas, Posteriormente con ayuda de un filtro, el sólido se debe lavar con agua destilada hasta eliminar la solución. Finalmente se realiza un proceso de molienda (Collazo-Bigliardi, Ortega-Toro, & Chiralt Boix, 2018).

Como lo informa (Hafemann et al., 2020) el tratamiento alcalino y de blanqueamiento, se puede hacer por diferentes rutas, intercalando el orden y repitiendo los tratamientos.

4.6.1.5 Hidrólisis ácida

Para este tratamiento se requiere ácido sulfúrico al 64% p/p a 50 °C durante 40 minutos, en agitación continua y usando 7,5% en peso de contenido de fibra. Para eliminar el ácido, la muestra debe lavarse varias veces con agua destilada y se centrifuga a 12000 rpm durante 10 minutos. Después, la suspensión se sonicó a 300 W durante 15 minutos, se congeló a -40°C y se liofilizó durante 84 horas, para finalmente obtener CNC (Rashid & Dutta, 2020). Este tratamiento se aplica después de aplicar el tratamiento alcalino y de blanqueamiento.

4.6.2 Síntesis de película a base de almidón

A continuación, se describe el procedimiento para la síntesis de una película a base de TPS reforzada con un extracto de compuestos activos y microfibrillas de celulosa incorporando a la matriz es una fracción de 5% peso/peso.

Para la síntesis de la película se debe preparar almidón termoplástico (TPS), mezclando almidón con glicerol al 30%, mediante mezcla de estado fundido y moldeo por compresión. La incorporación del extracto activo, previamente obtenido, se debe suministrar en una proporción de 70: 30 glicerol: extracto. La mezcla del TPS, extracto y fibras, se da mediante el proceso de mezcla en estado fundido, implementando un mezclador interno a 130°C, con una velocidad de 50 rpm y por un tiempo de 12 minutos. Después la mezcla obtenida se debe cortar y almacenar a condiciones normales durante una semana. Posteriormente, se tomaron 4 gramos de la mezcla sobre una prensa de placa caliente, que se debe comprimir a 160 °C y 30 bares durante 2 minutos, seguido de un aumento de presión a 130 bares durante 6 minutos y un ciclo

de enfriamiento de 3 minutos. Nuevamente se deja almacenada durante una semana para su caracterización. Se debe tener en cuenta que la humedad del ambiente incide significativamente en la calidad de la película (Collazo-Bigliardi et al., 2019).

4.6.3 Síntesis de una película a base de PLA.

A continuación, se explica el procedimiento para la síntesis de una película a base de PLA reforzada con CNC al 3% peso/peso de la mezcla.

Para la síntesis de película, previamente se debe secar el polvo de PLA y CNC en un horno a 60 °C durante 12 horas. A continuación, la mezcla se da mediante una extrusora, formando láminas con una velocidad de tornillo de 150 rpm y una temperatura de 170 °C. Seguidamente las hojas extruidas se deben comprimir y luego se llevan a una prensa de calentamiento a 130°C y 50 MPa durante 2 minutos. Posteriormente se dejan enfriar y se almacenan a condiciones normales durante una semana para ser caracterizadas (Sung et al., 2017b).

4.6.4 Caracterización de las películas.

Para la caracterización de la película se pueden realizar las pruebas especificadas a continuación.

- ASTM D882. Método de prueba estándar para las propiedades de tracción de láminas de plástico delgadas.

Esta prueba se realiza para determinar propiedades de tracción a películas o láminas plásticas con un espesor no mayor a 1 mm. Esta prueba es importante para la identificación y caracterización mecánica de la película, arrojando resultados como el módulo de tracción, esfuerzo de tracción y porcentaje de elongación a la rotura (ASTM, 2001).

- ASTM E96-95. Método de prueba estándar para la transmisión de materiales por vapor de agua

Esta norma se realiza para medir la permeabilidad del agua a través de la película y se expresa en $[g \cdot mm \cdot kPa^{-1} \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}]$ (ASTM, 1995).

- ASTM D523. Método de prueba estándar para brillo especular

Importante como indicador visual y se refiere a la capacidad de la película para reflejar luz o color en determinados ángulos medidos (ASTM, 1999).

- ASTM 15448-2. Envases de plástico degradables y / o de fuentes renovables Parte 2: Biodegradación y compostaje - Requisitos y métodos de ensayo
Esta norma busca valorizar los residuos pos-consumos de envases plásticos, especificando los requisitos y el método adecuado para determinar la biodegradabilidad del material (ABTN, 2008).
- ASTM D3985-95. Método de prueba estándar para la tasa de transmisión de gas de oxígeno a través de películas plásticas y láminas utilizando un sensor coulométrico.
Este método determina la capacidad de tasa de transmisión de oxígeno gaseoso a través de una película, lámina, laminados o telas recubiertas de plástico (ASTM, 1995).
- Microscopia electrónica de barrido SEM
Esta técnica tiene como objetivo la obtención de imágenes de alta resolución de la morfología del material de estudio, importante para el análisis de características morfológicas, estructurales y químicas del material. (Clavijo, 2013)
- Método de reducción DPPH
Este método es utilizado para determinar la capacidad antimicrobiana de la película y verificar su capacidad para inhibir microorganismos como *Escherichia Coli* y *Listeria innocua*. (Collazo-Bigliardi et al., 2019)

5. CONCLUSIONES

Los materiales de refuerzo analizados, demostraron mejorar propiedades funcionales para la obtención de una película biopolimérica, como propiedades de tracción, alta compatibilidad con la matriz, y que por su naturaleza otorgan diferentes beneficios importantes como propiedades antioxidantes y antimicrobianas a la matriz a base de TPS o PLA. Sin embargo, al comparar las propiedades mecánicas y de barrera con los plásticos tradicionales, que comercialmente son usados, se evidencian algunas carencias.

La cascarilla de arroz se presenta como la mayor fuente de celulosa y como material de refuerzo, fue el que provocó un mayor impacto, mejorando las propiedades mecánicas de la película, así como otorgando propiedades antimicrobianas, aunque no afecta significativamente las propiedades de barrera.

La cascarilla de café otorga buenas propiedades mecánicas, aunque un poco menores a las de la cascarilla de arroz, pero otorga un mayor efecto antioxidante y antimicrobiano.

Los residuos de la naranja otorgan buenas propiedades de barrera, pero no aumentan significativamente las propiedades de tracción.

Las películas sintetizadas a partir de PLA presentan mayores propiedades mecánicas que las del almidón, aunque las muestras a base de almidón mostraron un mayor porcentaje de mejoramiento en comparación con las de PLA.

Por último, se resalta la normatividad para obtener resultados confiables de las diferentes propiedades, esto es importante para lograr una confiabilidad cuando se compare con los plásticos comerciales.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT. (2008). Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15448-2. *Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis Parte 2: Biodegradação e compostagem- Requisitos e métodos de ensaio.*
- Alvarez, J., Hooshdaran, B., Cortazar, M., Amutio, M., Lopez, G., Freire, F. B., Haghshenasfard, M., Hosseini, S. H., & Olazar, M. (2018). Valorization of citrus wastes by fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Fuel*, 224(July 2017), 111–120. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.028>
- Andreeßen, C., & Steinbüchel, A. (2019). Recent developments in non-biodegradable biopolymers: Precursors, production processes, and future perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 103(1), 143–157. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-9483-6>
- ASTM (1995). Standard test methods for water vapor transmission of materials. Standard designations: E96-95. Annual books of ASTM. Philadelphia: ASTM406–413.
- ASTM (1999). Standard test method for specular gloss. Designation (D523) annual book of ASTM standards, vol. 06.01. PA: American Society for Testing and Materials Philadelphia.
- ASTM (2001). Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Standard D882. Annual book of American standard testing methods. PA: American Society for Testing and Materials Philadelphia162–170
- ASTM D3985-95, Standard Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Coulometric Sensor, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1995.
- Balaji, A. B., Pakalapati, H., Khalid, M., Walvekar, R., & Siddiqui, H. (2017). Natural and synthetic biocompatible and biodegradable polymers. In *Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites: Processing, Properties and Applications* (Issue January). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100970-3.00001-8>
- Ballesteros, L. F., Teixeira, J. A., & Mussatto, S. I. (2014). Chemical, Functional, and

- Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. *Food and Bioprocess Technology*, 7(12), 3493–3503. <https://doi.org/10.1007/s11947-014-1349-z>
- Bekalo, S. A., & Reinhardt, H. W. (2010). Fibers of coffee husk and hulls for the production of particleboard. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 43(8), 1049–1060. <https://doi.org/10.1617/s11527-009-9565-0>
- Bhandari, K., Roy Maulik, S., & Bhattacharyya, A. R. (2020). Synthesis and Characterization of Microcrystalline Cellulose from Rice Husk. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series E*, 101(2), 99–108. <https://doi.org/10.1007/s40034-020-00160-7>
- Bhattacharjee, N., & Biswas, A. B. (2019). Pyrolysis of orange bagasse: Comparative study and parametric influence on the product yield and their characterization. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102903. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102903>
- Brooks, A. L., Wang, S., & Jambeck, J. R. (2018). The Chinese import ban and its impact on global plastic waste trade. *Science Advances*, 4(6), 1–8. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat0131>
- Ceballos-Sierra, F., & Dall’Erba, S. (2021). The effect of climate variability on Colombian coffee productivity: A dynamic panel model approach. *Agricultural Systems*, 190(February 2020), 103126. <https://doi.org/10.1016/j.agsy.2021.103126>
- Claudia Leites, L., Julia Menegotto Frick, P., & Isabel Cristina, T. (2021). Influence of the incorporation form of waste from the production of orange juice in the properties of cassava starch-based films. *Food Hydrocolloids*, 117(September 2020), 106730. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106730>
- Clavijo, J. (2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). *Elementos*, 3(3). <https://doi.org/10.15765/e.v3i3.420>
- Collazo-Bigliardi, S., Ortega-Toro, R., & Boix, A. C. (2018). Reinforcement of thermoplastic starch films with cellulose fibres obtained from rice and coffee husks. *Journal of Renewable Materials*, 6(6), 599–610. <https://doi.org/10.32604/JRM.2018.00127>
- Collazo-Bigliardi, S., Ortega-Toro, R., & Chiralt, A. (2019). Improving properties of thermoplastic starch films by incorporating active extracts and cellulose fibres isolated from rice or coffee husk. *Food Packaging and Shelf Life*, 22(November 2018). <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100383>
- Collazo-Bigliardi, S., Ortega-Toro, R., & Chiralt Boix, A. (2018). Isolation and

- characterisation of microcrystalline cellulose and cellulose nanocrystals from coffee husk and comparative study with rice husk. *Carbohydrate Polymers*, 191, 205–215. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.022>
- Collazo Bigliardi, S. (2019). *Lignocellulosic fractions from rice and coffee husks to improve functionality of biodegradable films based on starch and poly-lactic acid*. May, 1.
- Colombia, C. de. (2020). “Por la cual se prohíbe en el territorio nacional la fabricación, importación, exportación, comercialización y distribución de plásticos de un solo uso, se establecen medidas tendientes a la reducción de su producción y consumo, y se dictan otras disposic. Proyecto de Ley 010 de 2020 Cámara, Acumulado Con El Proyecto de Ley 274 de 2020 Cámara. <https://www.camara.gov.co/plasticos>
- de Melo Pereira, G. V., de Carvalho Neto, D. P., Magalhães Júnior, A. I., do Prado, F. G., Pagnoncelli, M. G. B., Karp, S. G., & Soccol, C. R. (2020). Chemical composition and health properties of coffee and coffee by-products. In *Advances in Food and Nutrition Research* (1st ed., Vol. 91). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/bs.afnr.2019.10.002>
- Eriksen, M., Lebreton, L. C. M., Carson, H. S., Thiel, M., Moore, C. J., Borerro, J. C., Galgani, F., Ryan, P. G., & Reisser, J. (2014). Plastic Pollution in the World’s Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. *PLoS ONE*, 9(12), 1–15. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0111913>
- Farag, M. A., Abib, B., Ayad, L., & Khattab, A. R. (2020). Sweet and bitter oranges: An updated comparative review of their bioactives, nutrition, food quality, therapeutic merits and biowaste valorization practices. *Food Chemistry*, 331(May), 127306. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127306>
- Farah, A., & Dos Santos, T. F. (2015). The Coffee Plant and Beans: An Introduction. In *Coffee in Health and Disease Prevention*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409517-5.00001-2>
- Hafemann, E., Battisti, R., Bresolin, D., Marangoni, C., & Machado, R. A. F. (2020). Enhancing Chlorine-Free Purification Routes of Rice Husk Biomass Waste to Obtain Cellulose Nanocrystals. *Waste and Biomass Valorization*, 11(12), 6595–6611. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-00937-2>
- Helien, P. R., José Luis, S. S., Luis Felipe, C. P., Magda Viviana, M. S., Beatriz Lorena, R. M., Luisa Fernanda, A. Z., Elisa del Carmen, N. R., Jairo Antonio, P. L., Luis Manuel, P. M., & José Alexander, R. H. (2020). ENSIII Encuentro Nacional de Semilleros de

- Investigación de Ingeniería Industrial. *ENSIII Encuentro Nacional de Semilleros de Investigación de Ingeniería Industrial*. <https://doi.org/10.15332/dt.inv.2020.01680>
- Hoseini, M., Cocco, S., Casucci, C., Cardelli, V., & Corti, G. (2021). Coffee by-products derived resources. A review. *Biomass and Bioenergy*, *148*(January), 106009. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106009>
- Jawaid, M., & Swain, S. K. (2017). Bionanocomposites for packaging applications. In *Bionanocomposites for Packaging Applications*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-67319-6>
- Jiang, T., Duan, Q., Zhu, J., Liu, H., & Yu, L. (2020). Starch-based biodegradable materials: Challenges and opportunities. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, *3*(1), 8–18. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2019.11.003>
- Lagou, V. C., Konan, N. Y., & Assa, R. R. (2018). *Physicochemical and nutritive characteristics of the residues deriving from the oranges (Citrus sinensis L .) consumed in Côte d ' Ivoire*. *58*(5), 3777–3785.
- Marín, F. R., Soler-Rivas, C., Benavente-García, O., Castillo, J., & Pérez-Alvarez, J. A. (2007). By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibres. *Food Chemistry*, *100*(2), 736–741. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.04.040>
- Mariño, M. A., Rezende, C. A., & Tasic, L. (2018). A multistep mild process for preparation of nanocellulose from orange bagasse. *Cellulose*, *25*(10), 5739–5750. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1977-y>
- 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). <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00213>
- Ortiz-Sanchez, M., Solarte-Toro, J. C., Orrego-Alzate, C. E., Acosta-Medina, C. D., & Cardona-Alzate, C. A. (2021). Integral use of orange peel waste through the biorefinery concept: an experimental, technical, energy, and economic assessment. *Biomass Conversion and Biorefinery*, *11*(2), 645–659. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00627-y>
- Ortiz, D. L., Batuecas, E., Orrego, C. E., Rodríguez, L. J., Camelin, E., & Fino, D. (2020). Sustainable management of peel waste in the small-scale orange juice industries: A Colombian case study. *Journal of Cleaner Production*, *265*, 121587.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121587>

- Piñeros-Guerrero, N., Piñeros-Castro, Y., & Ortega-Toro, R. (2020). Active biodegradable films based on thermoplastic starch and poly (ϵ -caprolactone): Technological application of antioxidant extracts from rice husk. *Revista Mexicana de Ingeniera Quimica*, 19(3), 1095–1101. <https://doi.org/10.24275/rmiq/Poli898>
- Porta, R., Sabbah, M., & Di Pierro, P. (2020). Biopolymers as food packaging materials. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(14), 1–3. <https://doi.org/10.3390/ijms21144942>
- Puga, H., Alves, R. C., Costa, A. S., Vinha, A. F., & Oliveira, M. B. P. P. (2017). Multi-frequency multimode modulated technology as a clean, fast, and sustainable process to recover antioxidants from a coffee by-product. *Journal of Cleaner Production*, 168, 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.231>
- Qin, L., Qiu, J., Liu, M., Ding, S., Shao, L., Lü, S., Zhang, G., Zhao, Y., & Fu, X. (2011). Mechanical and thermal properties of poly(lactic acid) composites with rice straw fiber modified by poly(butyl acrylate). *Chemical Engineering Journal*, 166(2), 772–778. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.039>
- Rashid, S., & Dutta, H. (2020). Characterization of nanocellulose extracted from short, medium and long grain rice husks. *Industrial Crops and Products*, 154(June), 112627. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112627>
- Sampath, U. G. T. M., Ching, Y. C., Chuah, C. H., Sabariah, J. J., & Lin, P. C. (2016). Fabrication of porous materials from natural/synthetic biopolymers and their composites. *Materials*, 9(12), 1–32. <https://doi.org/10.3390/ma9120991>
- Santos, É. M. dos, Macedo, L. M. de, Tundisi, L. L., Ataíde, J. A., Camargo, G. A., Alves, R. C., Oliveira, M. B. P. P., & Mazzola, P. G. (2021). Coffee by-products in topical formulations: A review. *Trends in Food Science and Technology*, 111(March), 280–291. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.02.064>
- Segura, D. (2015). *Contaminación ambiental y bacterias productoras de plásticos biodegradables*. November, 361–372.
- Sohn, Y. J., Kim, H. T., Baritugo, K. A., Jo, S. Y., Song, H. M., Park, S. Y., Park, S. K., Pyo, J., Cha, H. G., Kim, H., Na, J. G., Park, C., Choi, J. Il, Joo, J. C., & Park, S. J. (2020). Recent Advances in Sustainable Plastic Upcycling and Biopolymers. *Biotechnology Journal*, 15(6), 1–16. <https://doi.org/10.1002/biot.201900489>

- Sung, S. H., Chang, Y., & Han, J. (2017a). Development of polylactic acid nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals derived from coffee silverskin. *Carbohydrate Polymers*, *169*, 495–503. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.04.037>
- Sung, S. H., Chang, Y., & Han, J. (2017b). Development of polylactic acid nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals derived from coffee silverskin. *Carbohydrate Polymers*, *169*, 495–503. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.04.037>
- Thakur, R., Pristijono, P., Scarlett, C. J., Bowyer, M., Singh, S. P., & Vuong, Q. V. (2019). Starch-based films: Major factors affecting their properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, *132*, 1079–1089. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.190>
- Ubeda, S., Aznar, M., Alfaro, P., & Nerín, C. (2019). Migration of oligomers from a food contact biopolymer based on polylactic acid (PLA) and polyester. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *411*(16), 3521–3532. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-01831-0>
- Valero-Valdivieso, M. F., Ortegón, Y., & Uscategui, Y. (2013). Biopolímeros: Avances y perspectivas. *DYNA (Colombia)*, *80*(181), 171–180.
- Wang, Y., Zhang, R., Ahmed, S., Qin, W., & Liu, Y. (2019). Preparation and characterization of corn starch bio-active edible packaging films based on zein incorporated with orange-peel oil. *Antioxidants*, *8*(9). <https://doi.org/10.3390/antiox8090391>
- Yadav, A., Mangaraj, S., Singh, R., Das, K., Kumar, N., & Arora, S. (2018). Biopolymers as packaging material in food and allied industry. ~ 2411 ~ *International Journal of Chemical Studies*, *6*(2), 2411–2418. <http://krishi.icar.gov.in/jspui/handle/123456789/28956>
- Zou, Y., & Yang, T. (2019). Rice husk, rice husk ash and their applications. In *Rice Bran and Rice Bran Oil: Chemistry, Processing and Utilization*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812828-2.00009-3>