



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

**OPCIÓN I.- TESIS**

**TRABAJO PROFESIONAL**

"OBTENCIÓN DE BIOCOMPOSITOS EMPLEANDO ALMIDONES Y  
NANOADITIVOS PARA MEJORAR SU RENDIMIENTO TÉRMICO Y  
MECÁNICO"

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS  
EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**PRESENTA:**

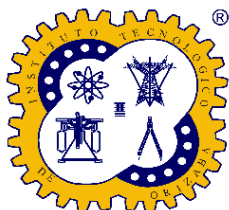
*I.Q. MARLENE JIMÉNEZ ROSAS*

**DIRECTOR DE TESIS:**

*DRA. LETICIA LÓPEZ ZAMORA*

**CO-DIRECTOR DE TESIS:**

*DR. JOSÉ AMIR GONZÁLEZ  
CALDERÓN*





**Orizaba, Veracruz, 20/febrero/2024**

Dependencia: División de Estudios de  
Posgrado e Investigación  
Asunto: Autorización de Impresión  
Opción: I


C. Marlene Jiménez Rosas  
Candidata a Grado de Maestra en  
Ciencias en Ingeniería Química  
**P R E S E N T E.-**

De acuerdo con el Reglamento de Titulación vigente de los Centros de Enseñanza Técnica Superior, dependiente de la Dirección General de Institutos Tecnológicos de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora le hizo respecto a su Trabajo Profesional titulado:

**"Obtención de biocompositos empleando almidones y nanoaditivos  
para mejorar su rendimiento térmico y mecánico".**

Comunico a usted que este Departamento concede su autorización para que proceda a la impresión del mismo.

**ATENTAMENTE**  
Excelencia en Educación Tecnológica®  
CIENCIA – TÉCNICA - CULTURA®

  
Dra. Ofelia Landeta Escamilla  
Encargada de la División de Estudios  
de Posgrado e Investigación



OLE/NAVC

OC-13-F06





**EDUCACIÓN**  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO  
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Orizaba  
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Orizaba, Veracruz, 29/enero/2024  
Asunto: Revisión de trabajo escrito

C. CUAUHTÉMOC SÁNCHEZ RAMÍREZ  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
P R E S E N T E.-

Los que suscriben, miembros del jurado, han realizado la revisión de la Tesis del (la) C.

**MARLENE JIMÉNEZ ROSAS**

La cual lleva el título de:

**OBTENCIÓN DE BIOCOMPOSITOS EMPLEANDO ALMIDONES Y NANOADITIVOS PARA  
MEJORAR SU RENDIMIENTO TÉRMICO Y MECÁNICO**

Y concluyen que se acepta.

**ATENTAMENTE**

Excelencia en Educación Tecnológica®  
CIENCIA - TÉCNICA - CULTURA®

PRESIDENTE: DRA. LETICIA LÓPEZ ZAMORA

SECRETARIO: DRA. ROSALÍA CERECERO ENRÍQUEZ

VOCAL: DR. EUSEBIO BOLAÑOS REYNOSO

VOCAL SUP.: DRA. ARACELI ORTIZ CELISEO

FIRMA  
FIRMA  
FIRMA  
FIRMA

TA-09-18



Av. Oriente 9 Núm.852, Colonia Emiliano Zapata, C.P. 94320 Orizaba, Veracruz.  
Tel. 01 (272)1105360 e-mail: dir\_orizaba@tecnm.mx tecnm.mx | orizaba.tecnm.mx



**2024**  
**Felipe Carrillo**  
**PUERTO**  
GOBIERNO DEL ESTADO DE VERACRUZ  
GOBIERNO DEL INSTITUTO TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

## **Declaración de originalidad y cesión de derechos**

Orizaba, Veracruz, el día 21 del mes de febrero del año 2024.

La que suscribe

C. Marlene Jiménez Rosas

Declaro que esta tesis, que tiene una extensión de 98 cuartillas, ha sido escrita por mí y constituye el registro escrito del trabajo de la tesis titulada

“OBTENCIÓN DE BIOCOMPOSITOS EMPLEANDO ALMIDONES Y NANOADITIVOS PARA MEJORAR SU RENDIMIENTO TÉRMICO Y MECÁNICO”

del programa: Maestría en Ciencias en Ingeniería Química bajo la asesoría y dirección de la Dra. Leticia López Zamora y Dr. Amir González Calderón y no ha sido sometida en ninguna otra institución previamente.

Todos los datos y las referencias a materiales ya publicados están debidamente identificados con su respectivo crédito e incluidos en las notas bibliográficas y en las citas que se destacan como tal y, en los casos que así lo requieran, cuento con las debidas autorizaciones de quienes poseen los derechos patrimoniales. Por lo tanto, me hago responsable de cualquier litigio o reclamación relacionada con derechos de propiedad intelectual, exonerando de toda responsabilidad al Tecnológico Nacional de México campus Orizaba.

También declaro que, al presentar esta tesis, cedo los derechos del trabajo al Tecnológico Nacional de México campus Orizaba para su difusión, con fines académicos y de investigación, bajo las regulaciones propias de la institución y que si existe algún acuerdo de confidencialidad de la información lo haré saber en forma escrita para que se omitan las secciones correspondientes.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: [depi\\_orizaba@tecnm.mx](mailto:depi_orizaba@tecnm.mx). Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente de este.

Nombre y firma



---

Marlene Jiménez Rosas

## AGRADECIMIENTOS

Todo se lo debo a Dios, quien ha sido mi refugio en esta temporada de retos. Tengo tantas experiencias, lecciones y cosas que agradecer en torno al proceso de la creación de esta tesis. Soñar, trabajar y poner un pedazo de corazón en este proyecto ha sido una increíble aventura. Las horas invertidas, el esfuerzo, las lágrimas, lo divertido y lo tedioso.

Gracias a mi familia que han sido el pilar para no rendirme, Mamá, papá, Hiram, quiero que sepan que estoy agradecida, por todo lo que han hecho, por todo lo que han sacrificado para que yo pueda estar aquí y tener el privilegio de vivirlo juntos. Gracias por ser un ejemplo constante a través de los años, son la definición de amor y sacrificio. Gracias por sus fuerzas, por su amor incondicional que ha sido fundamental en mi vida. Los amo y admiro más que nunca.

Gracias Itzel por haberme brindado tu amistad desde el primer día que iniciamos este reto, gracias Tony por tus consejos como profesional y como amigo, por tu disponibilidad y paciencia para responder cada duda. Gracias Ale por animarme a seguir, por estar cuando las películas y la frustración parecían interminables, toda una dicha haberlos conocido y compartir momentos juntos. A mis amigos y a cada persona que se sumó y creyó en este proyecto.

Le agradezco a mi asesora, la Dra. Leticia por aceptarme para realizar esta tesis bajo su dirección, siempre enmarcada en su orientación y rigurosidad, ha sido la clave del buen trabajo que hemos realizado juntas, su paciencia y confianza en mi trabajo ha sido un aporte invaluable. Le agradezco también el haberme facilitado siempre los medios suficientes para llevar a cabo todas las actividades propuestas durante el desarrollo de esta tesis. Al Dr. Amir y Dra. Mariana por su importante aporte en el desarrollo de esta tesis.

A cada uno de ustedes, gracias por creer en mí.

## **RESUMEN**

### **Obtención de biocompositos empleando almidones y nanoaditivos para mejorar su rendimiento térmico y mecánico**

**Elaborada por: Ing. Marlene Jiménez Rosas**

**Dirigida por: Dra. Leticia López Zamora**

**Dr. José Amir González Calderón**

Actualmente, los polímeros sintéticos son el material de empaque dominante debido a sus excelentes propiedades y bajo costo de producción, sin embargo, estas características son las que causan que su sostenibilidad sea cuestionada a largo plazo. La finalidad de esta investigación fue obtener materiales de empaques biodegradables derivados de recursos renovables como lo es el almidón y la maltodextrina, incrementando su resistencia térmica y mecánica mediante la incorporación de nanoaditivos. En este trabajo se fabricaron biopelículas de almidón de maíz, papa y yuca al 5 % w/v y maltodextrina al 1 % w/v adicionando 1.5 % w/w de nanopartículas de grafeno puro y funcionalizadas mediante grupos amino ( $-NH_2$ ) por medio de un proceso de silanización, en el cual se incorpora el agente de acoplamiento 3-Aminopropiltrietoxisilano (APTES) de manera superficial intercalando agitación con sonicado y mediante un proceso de acidificación, disolviendo nanopartículas de grafeno en una solución desionizada de  $HNO_3$  en proporción 1:1 (v/v) por medio de un sistema de reflujo, se obtuvieron 12 composiciones diferentes: MSG, MGB, MGA, MGS, PSG, PGB, PGA, PGS, YSG, YGB, YGA y YGS y se analizaron los efectos principales de la adición de nanopartículas, determinando las combinaciones óptimas para mejorar las propiedades. Se caracterizaron las partículas modificadas con grafeno mediante FTIR, comprobando que la funcionalización química de las nanopartículas de grafeno se realizó correctamente. Se realizaron diferentes pruebas de caracterización (FTIR, XRD, DSC, TGA, SEM y pruebas mecánicas) en las biopelículas, los resultados demostraron que, la incorporación del grafeno permite incrementar la capacidad de flexibilidad y capacidad de estiramiento antes de que se rompa la película, los mejores resultados fueron en MGS (0.5648 MPa) y YGS (0.4926 MPa). Para determinar si las biopelículas podrían emplearse como empaques en productos alimenticios, se validaron mediante pruebas de permeabilidad, siendo los mejores resultados: PGA y YGA con valores de 2.72 % y 2.98 %, en pruebas de solubilidad: MGB (7.12%) y PGA (7.52 %) y cambio de color del alimento, en donde, la magnitud de los parámetros de color  $CIE L^*a^*b^*$  no interfirió en la apreciación del color por parte de los consumidores, obteniendo una alta transparencia, en consecuencia, las biopelículas son aptas para aplicarlas como recubrimiento para alimentos y son capaces de brindar protección durante el tiempo de almacenamiento y transporte.

## **ABSTRACT**

**Obtaining biocomposites using starches and nanoadditives to improve their thermal and mechanical performance.**

**By: Ing. Marlene Jiménez Rosas**

**Advisor(s): Dra. Leticia López Zamora**

**Dr. José Amir González Calderón**

Currently, synthetic polymers are the dominant packaging material due to their excellent properties and low production cost; however, these characteristics cause their sustainability to be questioned in the long term. The purpose of this research was to obtain biodegradable packaging materials derived from renewable resources such as starch and maltodextrin, increasing their thermal and mechanical resistance by incorporating nano additives. In this work, biofilms of corn, potato, and cassava starch at 5 % w/v and maltodextrin at 1 % w/v are fabricated by adding 1.5 % w/w of pure graphene nanoparticles functionalized with amino groups (-NH<sub>2</sub>) using a silanization process in which the coupling agent 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) is incorporated superficially, interspersed with sonicated agitation and using an acidification process, dissolving graphene nanoparticles in a deionized solution of HNO<sub>3</sub> in a 1:1 ratio (v/v) employing a reflux system, 12 different compositions were obtained: MSG, MGB, MGA, MGS, MGS, PSG, PGB, PGA, PGS, YSG, YGB, YGA and YGS and the main effects of nanoparticle addition were analyzed, determining the optimal combinations to improve the properties. The graphene-modified particles were characterized by FTIR, verifying that the chemical functionalization of the graphene nanoparticles was performed correctly. Different characterization tests (FTIR, XRD, DSC, TGA, SEM, and mechanical tests) were performed on the biofilms, the results showed the incorporation of graphene allows for increasing the flexibility and stretching capacity before the film breaks, and the best results were in MGS (0.5648 MPa) and YGS (0.4926 MPa). To determine if the biofilms could be used as packaging in food products, they were validated by permeability tests, the best results being: PGA and YGA with values of 2.72 % and 2.98 %, in solubility tests: MGB (7.12%) and PGA (7.52 %) and food color change, where, the magnitude of the CIELa\*b\* color parameters did not interfere in the color appreciation by consumers, obtaining a high transparency, consequently, the biofilms are suitable for application as food coating and can provide protection during storage and transport time.

# ÍNDICE

Lista de Figuras	vi
Lista de Tablas	iv
Nomenclatura	v

INTRODUCCIÓN	1
--------------	---

## **CAPÍTULO 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

1.1 Polímeros biodegradables	4
1.2 Biopelículas	5
1.3 Materiales empleados en la generación de biopelículas	6
1.3.1 Almidón	6
1.3.2 Maltodextrina	10
1.3.3 Plastificantes	11
1.4 Proceso de gelatinización	13
1.5 Nanotecnología	14
1.5.1 Nanocompuestos	15
1.5.2 Grafeno	16
1.6 Modificación de NPs con grupos amino (-NH <sub>2</sub> )	18
1.6.1 Grafeno silanizado	18
1.6.2 Grafeno acidificado	19
1.7 Caracterización de materiales	19
1.7.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	19
1.7.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	21
1.7.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)	23
1.7.4 Difracción de Rayos X (XRD)	24
1.7.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	26
1.7.6 Pruebas mecánicas	27
1.8 Validación de las películas como empaques para alimentos	29
1.8.1 Solubilidad	29
1.8.2 Permeabilidad	30
1.8.3 Cambio de color del alimento	31
1.9 Antecedentes	33

## **CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS**



2.1 Modificación de las nanopartículas de grafeno	38
2.1.1 Proceso de silanización	38
2.1.2 Proceso de acidificación	38
2.2 Caracterización de NPs modificadas de Grafeno	39
2.3 Elaboración de las biopelículas	39
2.3.1 Reforzamiento de películas	40
2.4 Caracterización de las biopelículas	41
2.4.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	41
2.4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	42
2.4.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)	42
2.4.4 Difracción de Rayos X (XRD)	43
2.4.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	43
2.4.6 Pruebas mecánicas	44
2.5 Validación de las mejores películas obtenidas como empaques	44
2.5.1 Pruebas de cambio de color	45
2.5.2 Solubilidad en agua (WS)	45
2.5.3 Permeabilidad	46

### **CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

3.1 Caracterización de las nanopartículas de grafeno por FTIR	49
3.2 Caracterización de las biopelículas	51
3.2.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	51
3.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	53
3.2.3 Análisis termogravimétrico (TGA)	56
3.2.4 Difracción de Rayos X (XRD)	59
3.2.5 Espectroscopía Electrónica de Barrido (SEM)	64
3.2.6 Pruebas mecánicas	68
3.3 Validación de las mejores películas obtenidas como empaques	70
3.3.1 Pruebas de cambio de color	71
3.3.2 Permeabilidad al vapor de agua (PVA)	73
3.3.3 Solubilidad	75

<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	<b>78</b>
---------------------------------------	-----------

<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>83</b>
-----------------------------------	-----------

## LISTA DE FIGURAS

Figura		Pag
1.1	Estructura química del almidón en unidades de Amilosa y Amilopectina (Nawaz <i>et al.</i> , 2020)	7
1.2	Estructura de la maltodextrina (López <i>et al.</i> , 2009)	11
1.3	Estructura del grafeno (Hatami <i>et al.</i> , 2023)	16
1.4	Nanomateriales de Carbono de varias dimensiones (Skoda <i>et al.</i> , 2014)	17
1.5	FTIR de nanomateriales funcionalizados (Surender, 2018)	20
1.6	Diseño de instrumentación de calorimetría diferencial de barrido (DSC) (Kaufmann, 2003)	22
1.7	Curvas DSC esquemáticas para una muestra polimérica (Yang, 2008)	23
1.8	Curva Termogravimétrica obtenida al realizar un análisis termogravimétrico (Kaufmann, 2003)	25
1.9	Curva de relación tensión-deformación (Xu <i>et al.</i> , 2019)	27
1.10	Diagrama del espacio de color CIELa*b* (Ly <i>et al.</i> , 2020)	32
2.1	Metodología general para la obtención de biopelículas almidón-maltodextrina empleando nanoaditivos para mejorar sus propiedades	37
3.1	Espectro FTIR de partículas de a) grafeno puro b) grafeno acidificado y c) grafeno silanizado	50
3.2	Espectro FTIR de biopelículas de almidón de a) maíz b) papa y c) yuca	52
3.3	DSC de biopelículas de almidón de maíz	54
3.4	DSC de biopelículas de almidón de papa	55
3.5	DSC de biopelículas de almidón de yuca	56
3.6	TGA de biopelículas de almidón de maíz	57
3.7	TGA de biopelículas de almidón de papa	58

3.8	TGA de biopelículas de almidón de yuca	59
3.9	XRD de almidón de maíz a) sin grafeno b) grafeno puro c) grafeno acidificado y d) grafeno silanizado	60
3.10	XRD de almidón de papa a) sin grafeno b) grafeno puro c) grafeno acidificado y d) grafeno silanizado	61
3.11	XRD de almidón de maíz a) sin grafeno b) grafeno puro c) grafeno acidificado y d) grafeno silanizado	62
3.12	SEM de la sección transversal de biopelículas de MSG, PSG y YSG (600 X)	64
3.13	SEM de la sección transversal de biopelículas de MGA, PGA y YGA (600 X)	65
3.14	SEM de la sección transversal de biopelículas de MSG, PSG y YSG (600 X)	66
3.15	SEM de la sección transversal de biopelículas de MSG, PSG y YSG (600 X)	66
3.16	SEM de la superficie de biopelículas de MGA y MGS (200 X)	67

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>		<b>Pag</b>
2.1	Diferentes temperaturas de gelatinización de acuerdo con el tipo de almidón utilizado	40
2.2	Combinaciones de almidón y grafeno para la elaboración de las biopelículas	41
3.1	Asignación de longitudes de onda para los grupos funcionales presentes en almidón de maíz, papa y yuca	53
3.2	Propiedades mecánicas para biopelículas elaboradas con almidón de maíz, papa y yuca mezclado con nanopartículas de grafeno	69
3.3	Valores de los parámetros CIE $L^*a^*b^*$ para biopelículas de almidón de maíz, papa y yuca	72
3.4	Permeabilidad al vapor de agua de películas de almidón de maíz, yuca y papa	74
3.5	Resultados de solubilidad en agua de películas de maíz, yuca y papa	76

## NOMENCLATURA

DE	Dextrosa
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
GA	Grafeno acidificado
GB	Grafeno Puro
GS	Grafeno Silanizado
IR	Espectroscopía Infraroja
MDX	Maltodextrina
SEM	Espectroscopia Electrónica de Barrido
TGA	Análisis Termogravimétrico
WS	Solubilidad en agua
WVP	Permeabilidad al vapor de agua
XRD	Difracción de rayos X
PLA	Ácido poliláctico
PVA	Alcohol polivinílico
PCL	Policaprolactona

## INTRODUCCIÓN

El rápido aumento de la contaminación ambiental durante las últimas décadas es una preocupación importante que ha llevado los esfuerzos para sustituir el consumo de materiales plásticos que tardan años en degradarse por materiales que sean biodegradables y renovables. Actualmente, los polímeros sintéticos de base petroquímica son el material de empaque dominante debido a su versatilidad, bajo costo de producción, excelentes propiedades y procesamiento relativamente fácil, sin embargo, estas características son las que hacen que su sostenibilidad sea cuestionada a largo plazo (Liu *et al.*, 2022; Marichelvam *et al.*, 2019; Onyeaka *et al.*, 2022; Vallejo-Montesinos *et al.*, 2019).

La elección de materiales tales como el almidón de maíz, almidón de papa y almidón de yuca se debe a atractivas características como: disponibilidad, bajo costo, comportamiento termoplástico, son renovables, comestibles, abundantes y biodegradables. Sin embargo, su uso ha sido reducido por algunas limitaciones en aplicaciones alimentarias debido a su alta fragilidad y solubilidad en agua. La incrustación de partículas nanométricas en la matriz del polímero es una estrategia comúnmente utilizada para solucionar la baja resistencia mecánica de polímeros obtenidos de fuentes naturales. Es así como mediante diferentes nanoestructuras, pueden mejorarse las características mecánicas, de barrera y térmicas para cumplir con la necesidad de preservación, mediante la elaboración de biopelículas, de medicamentos, frutas, verduras, bebidas, etc. Estas mejoras en los materiales permiten un aumento en el tiempo de almacenamiento del producto, menos pérdida de químicos, físicos y características organolépticas, además de facilitar el transporte.

Los recubrimientos de polisacáridos permiten disminuir el uso de materiales de empaque no degradables en productos alimenticios. Pueden emplearse como barrera para los gases y el vapor de agua con el fin de preservar la calidad los alimentos y extender su vida útil. Las interacciones de mezcla de biopolímeros influyen

positivamente en las propiedades físicas, mecánicas y de barrera de los envases comestibles.

El objetivo de esta investigación fue mejorar las propiedades fisicoquímicas de biopelículas de almidón-maltodextrina, mediante la adición de nanopartículas de grafeno modificadas químicamente, para lo cual, es necesario modificar la superficie de las nanopartículas de grafeno con grupos amino ( $-NH^2$ ) mediante funcionalización química, obteniendo partículas silanizadas y acidificadas y así, fabricar películas de almidón-maltodextrina reforzadas con partículas modificadas y sin modificar, determinando las combinaciones óptimas de almidón de maíz, papa y yuca con nanopartículas funcionalizadas. La caracterización de las partículas modificadas se realizó por medio de FTIR con el fin de confirmar una correcta funcionalización, la evaluación las propiedades fisicoquímicas de las películas se realizó mediante análisis, tales como FTIR, XRD, DSC, TGA, SEM y pruebas mecánicas para conocer los cambios en la estructura. Finalmente, se realizaron pruebas de permeabilidad, solubilidad y cambio de color del alimento en las biopelículas para validar las películas como empaques en productos alimenticios.

El uso de polímeros de origen natural, combinado con el uso de nanopartículas de grafeno permitió brindar alternativas a los polímeros de origen petroquímico, contribuyendo así a la crisis actual por la alta demanda de productos poliméricos combinado con su largo tiempo de descomposición que ha causado problemas graves en el medio ambiente (Cazon *et al.*, 2017; Mukurubira *et al.*, 2017). Con este trabajo se pretende mejorar las propiedades mecánicas y térmicas de polímeros de origen natural y con ello la industria alimentaria puede resultar beneficiada al contribuir a prolongar la vida útil de los productos frescos, siendo uno de los principales retos a superar.

# **CAPÍTULO 1**

## **FUNDAMENTOS TEÓRICOS**



## CAPÍTULO 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 1.1 Polímeros biodegradables

Los polímeros biodegradables provienen de recursos vegetales y animales como las proteínas, lípidos y polisacáridos, y sus compuestos se utilizan para el desarrollo de materiales de empaque comestibles y renovables con el objetivo de reemplazar y/o reducir el uso de combustibles fósiles y los desechos plásticos, así como las emisiones de carbono. El uso de biopolímeros es una alternativa al problema de la contaminación ambiental y es debido a la demanda de reemplazos renovables, seguros y respetuosos con el medio ambiente para los materiales poliméricos a base de petróleo que han recibido una atención cada vez mayor (Vallejo-Montesinos *et al.*, 2019).

Los plásticos para envases de alimentos juegan un papel vital hoy en día, generalmente, suelen estar hechos de polímeros sintéticos como el polietileno, el tereftalato de polietileno y el poliestireno debido a su bajo costo y sus buenas propiedades de barrera y moldeo (Liu *et al.*, 2022; Marichelvam *et al.*, 2019), sin embargo, algunos de estos materiales son tóxicos, y por lo tanto, no todos son ideales para el envasado de alimentos. Los polímeros biodegradables, por el contrario, al descomponerse no liberan elementos químicos ni gases a la atmósfera siendo óptimos para el envasado de alimento (Asgher *et al.*, 2020).

De acuerdo con la norma mexicana NMX-E-288-NYCE-2022, los polímeros biodegradables son productos plásticos oxo biodegradables que experimentan una pérdida de propiedades físicas asociada a una disminución del peso molecular vía térmica o por foto oxidación (UV) para alcanzar un producto biodisponible.

La norma americana para polímeros biodegradables ASTM D6400 define el proceso de degradación como un material que es capaz de descomponerse en moléculas simples como CO<sub>2</sub>, metano, agua, componentes inorgánicos o biomasa, como

resultado de la acción enzimática de los microorganismos durante un cierto periodo de tiempo sobre un medio específico.

Los biopolímeros se pueden obtener de tres fuentes principales: biomasa, monómeros de origen biológico o microorganismos, existe una amplia gama de materiales que se utilizan para su producción como son: almidón, celulosa, quitosano, ácido poliláctico (PLA), alcohol polivinílico (PVA) y policaprolactona (PCL) (Kadam *et al.*, 2022; Marichelvam *et al.*, 2019; Martelli-Tosi *et al.*, 2018; Paixão *et al.*, 2019), siendo el almidón uno de los biopolímeros más prometedores debido a su versatilidad, precio económico, abundancia y biodegradabilidad (Kargarzadeh *et al.*, 2017). Antes de utilizar un biopolímero para una aplicación específica, es necesario comprender y conocer sus propiedades y características (Miller *et al.*, 2022).

## **1.2 Biopelículas**

Las biopelículas son películas delgadas elaboradas a partir de materiales biológicos que forma una barrera a los elementos externos, pueden extender la vida útil de los productos envasados protegiéndolos del daño físico y biológico. El empleo sobre la superficie de frutos y vegetales tiene ciertas ventajas como: retardar la deshidratación, modificar la respiración lenta pero controlada ( $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$ ), funciona como barrera al vapor de agua, mantener la integridad en la estructura, mejorar la manipulación mecánica y prevenir la pérdida de sustancias aromáticas durante el almacenamiento y transporte de los productos (Rodrigues *et al.*, 2020; Vallejo-Montesinos *et al.*, 2019).

En general, la eficacia de estos materiales depende en general del método de aplicación en el producto, de la composición y del proceso de formación de la biopelícula. Los materiales principales para producir biopolímeros son las proteínas y los polisacáridos, especialmente el almidón por su bajo costo y la capacidad de producción a gran escala. Los materiales a base de almidón también pueden reducir

el impacto ambiental de los plásticos sintéticos (Cazón *et al.*, 2017). Los materiales deben ser aptos para consumo humano, biodegradables y que no afecten las propiedades sensoriales de los alimentos para utilizarlos en la elaboración de las biopelículas, su principal función es garantizar la inocuidad y calidad de estos (Mukurubira *et al.*, 2017).

## **1.2 Materiales empleados en la generación de biopelículas**

Los materiales más utilizados como materia prima para la producción de biopolímeros son los lípidos (cera de abejas, ácido láurico), las proteínas (proteína de suero, proteína de soja, fibroína de seda), polisacáridos (quitosano, almidón, celulosa), PLA, PVA y PCL. Entre estos materiales se busca una alta disponibilidad, bajo costo, buenas propiedades mecánicas, transparencia, no tóxicos y que sean compatibles entre sí para crear compuestos, entre los cuales, los más investigados y utilizados son los envases a base de almidón por poseer estas características que se buscan para la formación de buenos empaques (Cheng *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2022; Paixão *et al.*, 2019).

### **1.3.1 Almidón**

El almidón es un polisacárido con estructura de forma granular semicristalina, compuesto por moléculas de amilopectina y moléculas de amilosa, y tiene un gran potencial para ser utilizado en la producción de biopelículas (Abdullah *et al.*, 2018).

La amilosa está compuesta por enlaces  $\alpha$ -1,4-glicosídicos conectados de extremo a extremo, en una estructura en forma helicoidal no ramificada, mientras que la amilopectina consta de enlaces glucosídicos  $\alpha$ -1,4 y enlaces glucosídicos  $\alpha$ -1,6, que forman polímeros con una estructura altamente ramificada (Mu *et al.*, 2021) como se muestra en la Figura 1.1.

En general, el almidón contiene de 75 a 80 % de amilopectina. El tamaño granular y la forma de las partículas de la amilosa y la amilopectina, varía según la fuente y la parte de la planta de donde se obtiene, presentando más influencia la amilopectina que la amilosa. El tamaño granular, les permite unirse a la matriz proteica y cambiar sus propiedades térmicas, como la temperatura de gelatinización (Abdullah *et al.*, 2018).

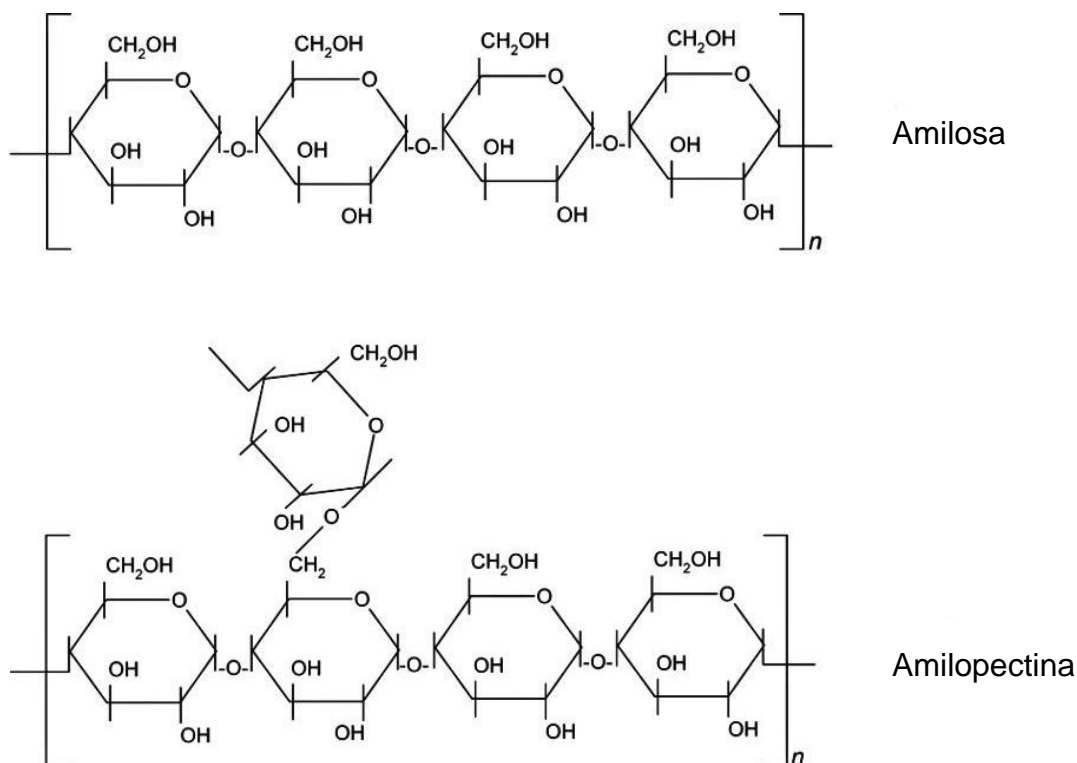


Figura 1.1 Estructura química del almidón en unidades de Amilosa y Amilopectina (Nawaz *et al.*, 2020)

El almidón se puede obtener de diversas fuentes naturales, principalmente de plantas, pero también puede provenir de raíces, tubérculos, cereales y legumbres, por lo que es uno de los biopolímeros más utilizados actualmente debido a su alta disponibilidad (Onyeaka *et al.*, 2022; Zhao *et al.*, 2022).

La fuerza de los gránulos de almidón está determinada por el grado y el valor del índice de polidispersidad de la amilosa, mientras que, la forma está determinada por la estructura ramificada de la amilopectina. La proporción entre amilosa y amilopectina en cada gránulo de almidón depende del tipo de almidón y la fuente de donde se obtiene (Guo *et al.*, 2020).

La relación amilosa/amilopectina tiene un papel importante en la formación de biopelículas debido a que influye en el color, el espesor, la humedad, las propiedades térmicas y mecánicas, al igual que el tamaño de los gránulos de almidón, que está relacionado con la temperatura de gelatinización, cuanto menor es el tamaño, mayor es la temperatura. Los almidones con mayor contenido de amilosa presentan mayor sensibilidad a la humedad y, por lo tanto, afecta las propiedades mecánicas y de barrera (Abdullah *et al.*, 2018; Basiak *et al.*, 2018).

Hay tres fuentes de almidón potenciales entre los cuales se encuentra el maíz, la papa y la yuca que exhiben diferentes estructuras morfológicas y temperaturas de gelatinización. Los almidones de maíz, yuca y papa poseen una estructura química similar. En comparación con la yuca y el maíz, el tamaño del gránulo de la papa es el más grande lo que genera que la temperatura de gelatinización sea baja, aproximadamente 85 °C, mientras que el almidón de maíz y yuca es de aproximadamente 95 y 87 °C, respectivamente (Abdullah *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2022).

El almidón de yuca es un almidón con un alto contenido de amilopectina y bajos contenidos de amilosa presentando resultados similares con el almidón de papa. Por otro lado, el almidón de maíz contiene un grado más alto de amilopectina (Cruz-Tirado *et al.*, 2018; Lescano *et al.*, 2021), mediante la cual mejoran las propiedades de barrera debido a su estructura de red de alto orden con enlaces de hidrógeno en donde la amilopectina forma regiones cristalinas y no cristalinas en capas alternas (Lescano *et al.*, 2021).

Las películas hechas con almidón de papa forman una mayor barrera para el oxígeno y el vapor de agua, aunque presentan propiedades mecánicas más débiles que las de maíz y yuca. Al contrario de las películas de maíz, que presentan mayor contenido de amilosa y tienen propiedades con mejor resistencia mecánica (Cazón *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2022).

El contenido de amilosa influye en las propiedades reológicas y mecánicas, además de ser responsable de las propiedades que forman la película y determinan la transparencia de la solución formadora de película (Por lo tanto, se esperaría que los almidones de yuca y papa produjeran biopelículas con propiedades mecánicas aproximados debido a sus contenidos similares de amilosa). En altas concentraciones, la amilosa puede formar un complejo con el fósforo y largas cadenas de amilopectina, lo que puede retrasar la hinchazón de los gránulos de almidón durante el calentamiento, aumentando la temperatura de gelatinización (Cazón *et al.*, 2017; Lescano *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2022).

Las biopelículas de almidón poseen buenas propiedades de barrera a los gases, ópticas y organolépticas, estas pueden verse influenciadas por muchos factores, incluidos los tipos de almidones, la temperatura y el tiempo durante la formación de la película, los plastificantes y las condiciones de almacenamiento (Kargarzadeh *et al.*, 2017).

Debido a las características del almidón, se considera como un buen sustituto de los polímeros sintéticos debido a su abundante suministro, bajo costo, biodegradación completa, alta biocompatibilidad y buenas propiedades de formación de películas (Cheng *et al.*, 2021).

Por otro lado, las principales desventajas de los polímeros naturales son que las moléculas de almidón contienen muchos grupos hidroxilo, lo que las hace altamente hidrofílicas resultando en una resistencia al agua e hidrofobicidad deficiente en

ambientes húmedos, las propiedades térmicas, las propiedades mecánicas, la alta permeabilidad al vapor de agua en comparación con los polímeros sintéticos (Aragón-Gutierrez *et al.*, 2020; Liu *et al.*, 2022; Mukurubira *et al.*, 2017).

En consecuencia, es necesario reforzar las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera de los materiales de empaque hechos a base de almidón. Se han hecho muchos intentos para superar estas limitaciones, como la adición de biopolímeros u otros aditivos secundarios bajo el estímulo de varias técnicas físicas, químicas y enzimáticas (Sethi *et al.*, 2022). Estas alteraciones pueden emplear cambios deseables o indeseables en la estructura y en la funcionalidad del almidón, por lo tanto, comprender los mecanismos de estos factores es muy importante para estudios sobre el desarrollo de películas a base de almidón.

### **1.3.2 Maltodextrina**

La maltodextrina (MDX) es un polisacárido ramificado de fácil digestión que consta de cadenas de D-glucosa unidas por enlaces  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  4) y  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  6) que normalmente oscilan entre 3 y 20 moléculas de glucosa de longitud generadas por el procesamiento químico y enzimático del almidón (López *et al.*, 2009).

Como se muestra en la Figura 1.2, generalmente se encuentran clasificadas de acuerdo con su equivalente de dextrosa (DE), el cual determina su capacidad de reducción que está inversamente relacionado con su peso molecular medio (Wongphan y Harnkarnsujarit, 2020).

La MDX hidroliza químicamente, descompone y convierte el almidón en dextrosa, se ha agregado a los alimentos como relleno, espesante, texturizante o agente de recubrimiento (Arnold y Chassaing, 2018; Wongphan y Harnkarnsujarit, 2020) y, en general, se ha demostrado que mejora notablemente la formación de biopelículas.

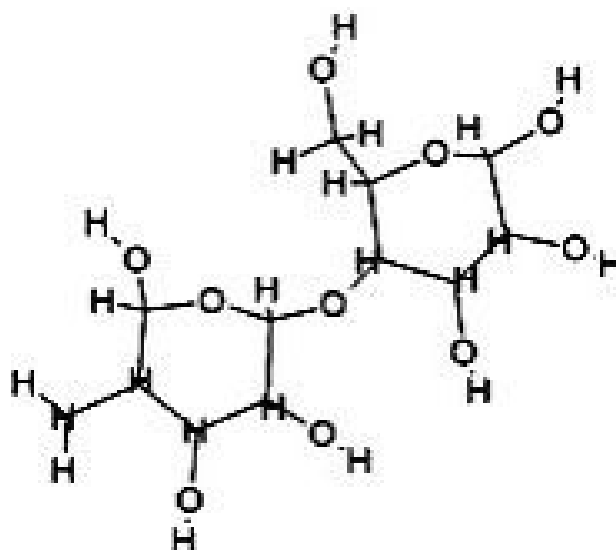


Figura 1.2 Estructura de la maltodextrina (López *et al.*, 2009)

Recientemente se ha descubierto que la MDX con un bajo equivalente de DE mejoran la flexibilidad y reducen el agrietamiento de películas basadas en almidón modificado y producen películas de almidón altamente miscibles y plastificadas (Magri *et al.*, 2019; Phanwipa y Nathdanai, 2020), sin embargo, su aplicación como principal material formador de película ha sido escasamente investigado.

### 1.3.3 Plastificantes

Además de los biopolímeros, se consideran otros parámetros y componentes al formular biopelículas, ya que las propiedades físicas, mecánicas y de barrera de las biopelículas también se ven afectadas. Si se prepara almidón termoplástico, un paso inevitable consiste en la adición de plastificantes que consiste en la eliminación de los puentes de hidrógeno y el aumento del volumen libre, lo que conduce a una mayor movilidad de las cadenas de almidón (Ivanič *et al.*, 2017).

Los plastificantes se insertan en la matriz polimérica, incrementando el espacio libre entre las cadenas y provocando una disminución de las fuerzas intermoleculares a lo largo de la matriz. Se comportan como espaciadores entre polímeros que se encargan



de disminuir las fuerzas intermoleculares entre cadenas de polímeros adyacentes con el fin de reducir la fragilidad y mejorar la flexibilidad (Lescano *et al.*, 2021).

El proceso de plastificar se integra por dos o más componentes (Ivanič *et al.*, 2017), y es en presencia de varios plastificantes (distintos del agua) en el sistema, que se observan fuertes interacciones plastificante-plastificante o plastificante-agua. Estas interacciones pueden mejorar las propiedades funcionales de los materiales biodegradables (Lv *et al.*, 2018).

Si bien el agua es el plastificante más eficaz y comúnmente utilizado para el almidón, se utilizan muchas otras sustancias para plastificar este biopolímero. Generalmente se utilizan polioles hidrofílicos de bajo peso molecular como el glicerol, sorbitol, xilitol, polietilenglicoles, etc. (Lescano *et al.*, 2021), entre los cuales, el más utilizado es el glicerol, ya que se considera no tóxico y, por lo tanto, muy adecuado para su uso en la industria alimentaria (Lv *et al.*, 2018).

La concentración de plastificante utilizado depende de las aplicaciones específicas de los biopolímeros. Específicamente, las biopelículas con un bajo contenido de glicerol no son lo suficientemente flexibles para un uso efectivo y para que logre producir efectos variables según su concentración. Cuando la cantidad de glicerol es mayor, la plasticidad aumenta en gran medida, así como la permeabilidad y la ductilidad, al contrario de la eficacia de barrera y solubilidad tiende a disminuir (Ivanič *et al.*, 2017).

Las películas de almidón sin plastificantes presentan una alta resistencia a la tracción, pero estas resultan ser quebradizas y exhiben poca o ninguna elongación (Lescano *et al.*, 2021). Por lo tanto, siempre se requiere el uso de un plastificante para producir una película utilizable.

## 1.4 Proceso de gelatinización

La gelatinización es un fenómeno importante cuando se trata de las propiedades y la textura de los productos alimenticios a base de almidón. Cuando el almidón se calienta con agua, los enlaces intermoleculares dentro de la molécula se rompen y ocurre el fenómeno conocido como gelatinización, durante este proceso se interrumpe el orden molecular dentro del gránulo y da como resultado el hinchamiento granular, la fusión de los cristales, el aumento de la viscosidad y la solubilización, formando un material que tiene un comportamiento similar al de los termoplásticos.

El almidón no es un material termoplástico, sin embargo, se puede convertir en almidón termoplástico en presencia de plastificantes (típicamente agua y un poliol, como glicerol o sorbitol) bajo calor y tensión de corte, por lo que la transformación del almidón a un termoplástico depende de la temperatura de gelatinización. Básicamente, el almidón nativo se puede convertir en almidón termoplástico bajo calor y cizallamiento en presencia de plastificantes (típicamente agua y un poliol, como glicerol o sorbitol) (Chakraborty *et al.*, 2022; García-Guzmán *et al.*, 2022; Shi *et al.*, 2020).

En la producción de bioplásticos, la temperatura de gelatinización del almidón es crucial, si ésta es demasiado baja, la solución se gelatiniza durante el proceso de secado, por el contrario, si es demasiado alta, provoca un alto consumo de energía en la producción de bioplásticos (Onyeaka *et al.*, 2022).

Cuanto más pequeño es el gránulo de almidón, mayor es la temperatura de gelatinización (Onyeaka *et al.*, 2022), la cual está indicada por la propiedad térmica, por consiguiente, una mayor temperatura de gelatinización se deriva de un mayor grado de cristalinidad, lo que proporciona estabilidad térmica del gránulo frente a la gelatinización (Cornejo-Ramírez *et al.*, 2018).

## 1.5 Nanotecnología

La nanotecnología es una disciplina compuesta por varios campos de la tecnología y sirve como una herramienta para crear, estudiar fenómenos o manipular la materia en dimensiones a nanoescala (Primožič *et al.*, 2021). En la última década, la nanotecnología ha llegado a casi todos los sectores y se ha vuelto cada vez más importante al ofrecer aplicaciones potenciales para la industria alimentaria, haciendo posible la seguridad y el mejoramiento de la calidad de los alimentos (He *et al.*, 2018). Es utilizada como un enfoque innovador que permite obtener compuestos orgánicos e inorgánicos a nano escala que presentan propiedades únicas debido a su tamaño, dado que los materiales de nanoestructura son conocidos por sus propiedades físicas y químicas únicas y su rendimiento mejorado.

En una de las áreas en las que la nanotecnología ha tenido gran impacto es la industria alimentaria, mediante el uso de nanopartículas se ha transformado la forma de procesar, conservar y envasar los alimentos. Los envases para alimentos basados en nanotecnología han hecho posible el transporte seguro de alimentos sin que cambie el sabor, las propiedades y la calidad de estos. Además, también previene la contaminación y mantiene las propiedades mecánicas, fisiológicas, físicas y químicas de los alimentos (Chausali *et al.*, 2022).

La introducción de partículas nanométricas en la matriz de un polímero es una estrategia comúnmente utilizada en la producción de materiales híbridos con propiedades particulares en el envasado de alimentos. Mediante diferentes nanoestructuras, pueden mejorarse las características mecánicas, las propiedades de barrera de agua y térmicas, la absorción UV, así como la reducir la actividad microbiana el impacto en el medio ambiente debido a su tamaño nanométrico (Kuswandi y Moradi, 2018; Mallakpour *et al.*, 2020; Primožič *et al.*, 2021).

También se pueden desarrollar y utilizar otras propiedades como características clave en materiales basados en biopolímeros para la conservación de alimentos. Los biopolímeros pueden tener roles activos potenciados (antimicrobianos y antioxidantes, en particular) cuando se usan aditivos específicos a nanoescala (Espitia y Otoni, 2018). Por lo tanto, las películas comestibles incorporadas con nanopartículas o compuestos nano encapsulados son ideales para ser utilizados como materiales de empaque para la conservación de alimentos.

La nanotecnología comienza combinando átomos en moléculas para formar estructuras del orden de los nanómetros. También realiza procesos como reacciones químicas en sustancias líquidas o sólidas, es decir, cerámicas, polímeros y metales que se manipulan de tal manera que producen nuevas propiedades químicas o físicas. La mezcla de dos o tres materiales se denomina nanocompuesto (Chausali *et al.*, 2022; Mallakpour *et al.*, 2020).

### **1.5.1 Nanocompuestos**

Los nanocompuestos son estructuras sólidas con dimensiones de menos de 100 nm, que constan de componentes inorgánicos y orgánicos y están conformados por la fase de matriz y refuerzo. La unión interfacial entre la matriz y el nanocompuesto basado en fibra juega un papel importante en la mejora de sus propiedades, un factor para mejorar la unión es el tamaño de las partículas o fibras (Kuswandi y Moradi, 2018).

La partícula en tamaño nanométrico (nanopartícula) tiene un área de superficie de interacción más alta que las micropartículas. La nanopartícula tiene una gran superficie de interacción con la matriz y da como resultado una mayor resistencia del material (Shin *et al.*, 2017). Sin embargo, la adición de nanopartículas no siempre mejora sus propiedades mecánicas. Hay ciertos límites en los que se añaden las fracciones de nanopartículas.

Los nanocompuestos tienen varias ventajas en comparación con los materiales convencionales, como baja densidad, alta resistencia específica y rigidez, grandes propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas y estructurales, también buena resistencia a la corrosión y alta resistencia, sin embargo, la adición excesiva de nanopartículas en una matriz polimérica provoca una aglomeración y dispersión no homogénea, este fenómeno puede disminuir las propiedades mecánicas (García-Guzmán *et al.*, 2022; Shin *et al.*, 2017).

### 1.5.2 Grafeno

El carbono es uno de los elementos más abundantes en la naturaleza y la base de la química orgánica, teniendo esto en cuenta, los materiales de carbono se pueden producir de manera fácil y económica a través de reacciones de conversión directa. Durante los últimos años se han descubierto una gran cantidad de nanomateriales de carbono, incluidos los nanotubos de carbono 1D y el grafeno 2D (Li *et al.*, 2022).

El grafeno es un cristal en capas 2D de carbono puro que consta de una red hexagonal de carbono con orbitales  $sp^2$  hibridados dando como resultado que, por cada átomo de carbono, quede libre un electrón de su última capa de valencia, sin formar enlaces, creando de esta forma una nube electrónica por toda la lámina del grafeno (Farías-Cepeda *et al.*, 2017) como se muestra en la Figura 1.3.

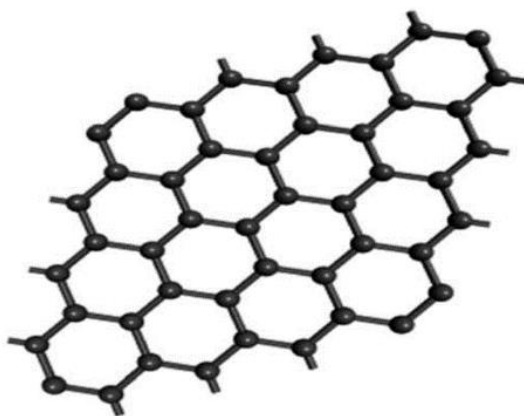


Figura 1.3 Estructura del grafeno (Hatami *et al.*, 2023)

El grafeno es la sustancia más delgada y fuerte conocida por la ciencia que se puede describir como una capa de grafito de un átomo de espesor y es el elemento estructural fundamental de otros alótropos (Figura 1.4) (Li *et al.*, 2023).

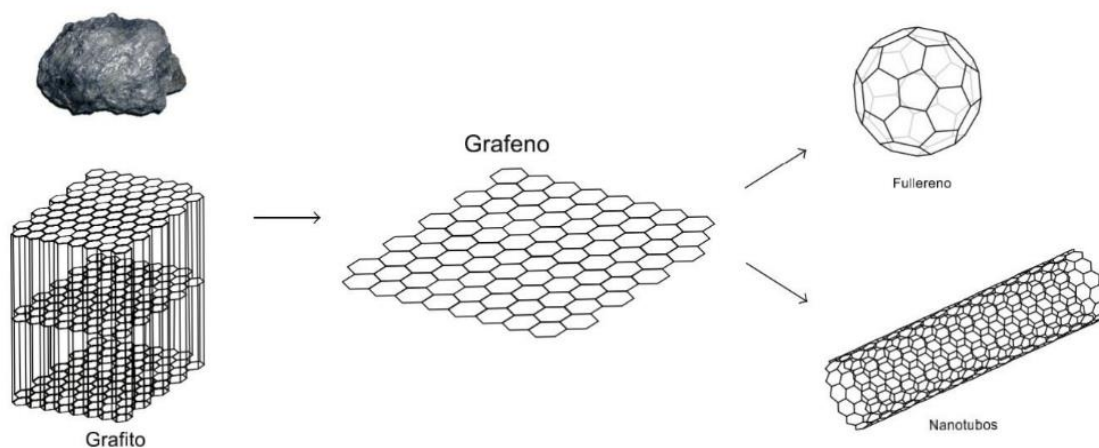


Figura 1.4 Nanomateriales de Carbono de varias dimensiones (Skoda *et al.*, 2014)

Los átomos de carbono en el plano de la capa están conectados por enlaces  $\sigma$ , y los orbitales  $p_z$  de carbono perpendiculares al plano de la capa pueden formar grandes enlaces  $\pi$  multiatómicos. En la naturaleza, los grafenos 2D pueden existir en capas simples, dobles y algunas de tres a nueve, que se distinguen en tres tipos diferentes (Bie *et al.*, 2021).

Las nanopartículas se consideran agentes de refuerzo factibles que fortalecen diferentes tipos de materiales poliméricos con una reducción menor en la densidad de los compuestos (Azimpur-Shishevam *et al.*, 2023), es por esta razón que se ha estudiado el efecto de las nanopartículas de grafeno en las propiedades mecánicas, térmicas, estructurales y reológicas (Hatami *et al.*, 2023; Azimpur-Shishevam, 2023).

Una razón por la que las investigaciones relacionadas con el grafeno han progresado tan rápido es que las técnicas de laboratorio que permiten obtener grafeno de alta calidad son sencillas y económicas. Además, los usos del grafeno son atractivos

debido a sus propiedades que resultan interesantes y que han sido ampliamente reportadas, presentan completa impenetrabilidad de los gases y capacidad de mantener altas densidades de corriente eléctrica al igual que mejora en las propiedades tales como mecánicas y térmicas. También se ha demostrado que el grafeno puede ser funcionalizado químicamente, lo que amplía grandemente sus aplicaciones (Farías-Cepeda *et al.*, 2017).

### **1.6 Modificación de NPs con grupos amino (-NH<sub>2</sub>)**

Los agentes de acoplamiento están constituidos por un elemento tetravalente (por ejemplo, Si, Ti, Sn) cuyas valencias están saturadas por cadenas orgánicas (Rodríguez *et al.*, 2001). Insertar los grupos funcionales activos en la superficie de las partículas puede aumentar la posibilidad de formar enlaces químicos entre las partículas modificadas y los tejidos, mejorando así su fuerza de adhesión (Zhao *et al.*, 2012).

Algunos estudios han demostrado que la adición de óxido de grafeno modificado mejoró significativamente la hidrofobicidad y las propiedades mecánicas del material (Azimpur-Shishevam *et al.*, 2023; Farías-Cepeda *et al.*, 2017; Li *et al.* 2023).

#### **1.6.1 Grafeno silanizado**

El agente de acoplamiento de silano contiene grupos funcionales orgánicos y alcoxi en una molécula. Entre los diferentes métodos de modificación, este se considera como una forma sencilla de introducir grupos funcionales en la superficie de las partículas que puede crear un puente químico entre dos materiales diferentes y mejorar las propiedades interfaciales (Aziz *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2019).

### **1.6.2 Grafeno acidificado**

La introducción de grupos funcionales en los adsorbentes es un factor clave para mejorar la capacidad de adsorción. Hasta ahora, diversos estudios se han centrado en unir diferentes cadenas de polímeros con las nanopartículas de grafeno. Sin embargo, la modificación directa de grafeno con polímeros mencionado anteriormente, influirán inevitablemente en la efectividad del injerto debido al impedimento estérico, y las condiciones de reacción tienden a ser más estrictas (Wang *et al.*, 2020).

Aunque se han logrado algunos avances en la modificación del grafeno, el desarrollo de enlaces más eficientes y ampliamente aplicables sigue siendo un desafío. Además, un mayor contenido de grupos de oxígeno conduce a una mayor capacidad de adsorción debido a la interacción electrostática más fuerte y al enlace de hidrógeno (Zhao *et al.*, 2017). Por lo tanto, la funcionalización de grafeno con ácido acrílico activo parece ser una solución viable.

## **1.7 Caracterización de materiales**

Entre las técnicas de caracterización de materiales se encuentran los análisis térmicos, estructurales y las pruebas mecánicas. A continuación, se describen algunos de estas técnicas más representativas.

### **1.7.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)**

FTIR es una técnica ampliamente utilizada para identificar grupos funcionales en algún material (gas, líquido y sólido) mediante el uso del haz de radiaciones infrarrojas. Una espectroscopia infrarroja (IR) mide la absorción de la radiación IR hecha en cada enlace en la molécula y se obtiene un espectro que comúnmente se designa como porcentaje de transmitancia versus número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ).



Una amplia variedad de materiales que contienen el enlace covalente absorbe la radiación electromagnética en la región IR. La región IR tiene una energía más baja y una longitud de onda más alta que la luz UV-visible y contiene una energía más alta o una longitud de onda más corta que las radiaciones de microondas. En la identificación de grupos funcionales en una molécula, es necesario estar activa en IR. Una molécula activa en el IR es la que presenta momento dipolar. La región IR se encuentra entre el extremo visible y el de microondas del espectro de radiación electromagnética.

La representación de intensidad de la luz infrarroja medida (porcentaje de transmitancia o absorbancia) frente al rango de energía expresado en número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), se denomina espectro infrarrojo. El espectro infrarrojo generalmente se grafica en el eje x con números de onda altos a la izquierda y números de onda bajos a la derecha. Los gráficos de los espectros FTIR típicos siempre deben seguir esta convención. Sin embargo, en ciertos artículos también se informa el perfil contrario de los espectros FTIR (Figura 1.5).

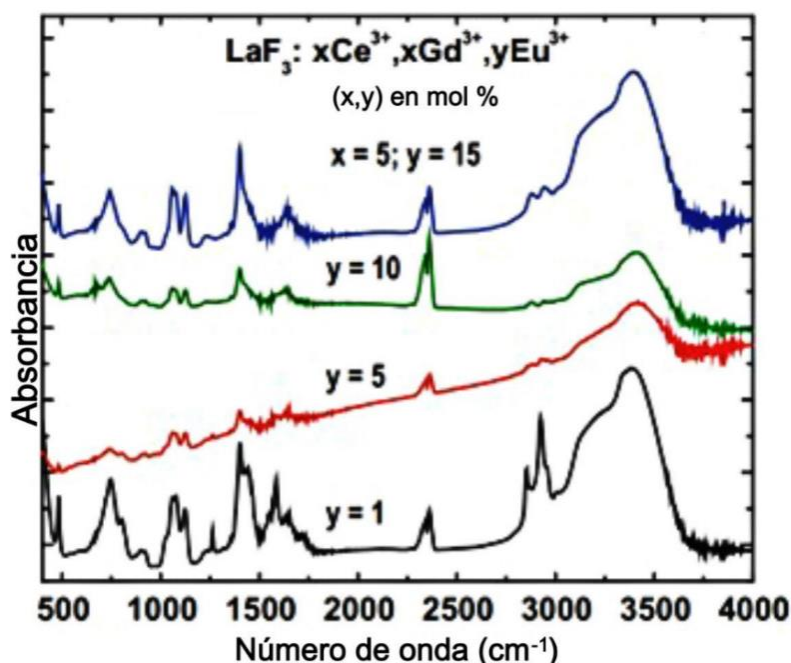


Figura 1.5 FTIR de nanomateriales funcionalizados (Surender, 2018)

El espectro IR se registra en modo absorbancia, este mide la intensidad en el eje y la cantidad de luz que ha sido absorbida por una muestra, y se representa en unidades de absorbancia. Como se muestra en la Figura 1.5, la banda de absorción de cada grupo funcional característico en el compuesto está apuntando hacia arriba, y sus partes superiores representan números de onda en los que la muestra absorbió cantidades significativas de luz IR (Surender, 2018).

### **1.7.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

DSC es un método en el que un material se somete específicamente a cambios de temperatura programados y se pueden observar los efectos térmicos causados (los métodos isotérmicos también son posibles, aunque son menos comunes). El término diferencial indica que “se examina la diferencia de comportamiento entre el material en estudio y un material de referencia supuestamente inerte. De esta manera se puede encontrar la temperatura a la cual cualquier evento absorbe o libera calor. Esto permite la determinación de temperaturas de transición de fase y el estudio de transiciones de orden-desorden y reacciones químicas”. Este método es ideal para estudios de control de calidad, estabilidad y seguridad (Kaufmann, 2003).

Es una técnica que combina la facilidad de las mediciones de las curvas de calentamiento y enfriamiento con las características cuantitativas de la calorimetría. La temperatura se mide continuamente y se utiliza una técnica diferencial para evaluar el flujo de calor en la muestra y para igualar las ganancias y pérdidas de calor incidentales entre la referencia y la muestra. La calorimetría nunca es una determinación directa del contenido de calor, la curva (DSC) es directamente proporcional a la variación de entalpía (Yang, 2008).

Un instrumento DSC está diseñado para medir la diferencia de flujo de calor entre la muestra y la referencia. Hay dos sistemas DSC ampliamente utilizados: el DSC de flujo de calor y el DSC de potencia compensada. El flujo de calor DSC mide la diferencia

de temperatura directamente y luego la convierte en diferencia de flujo de calor, como se ilustra en la Figura 1.6. Esta conversión se logra mediante un algoritmo en el software de computadora instalado en el sistema. El DSC con compensación de energía mide directamente el cambio de entalpía de una muestra durante un evento térmico (Kaufmann, 2003).

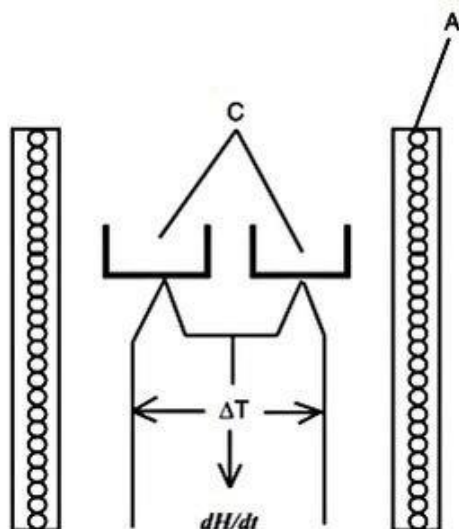


Figura 1.6 Diseño de instrumentación de calorimetría diferencial de barrido (DSC) (Kaufmann, 2003)

En la Figura 1.7 se ilustra una curva DSC en la que se representa gráficamente el flujo de calor frente a la temperatura. El flujo de calor tiene una unidad de energía por unidad de tiempo por unidad de masa, generalmente en unidades de  $W\ g^{-1}$ . Comúnmente, el flujo de calor hacia una muestra se indica como una característica ascendente de la curva DSC.

Esto difiere de una curva DTA en la que un evento endotérmico se indica como una característica descendente. Las curvas DSC se registran comúnmente en un rango de temperatura calentando o enfriando una muestra con una tasa constante, DSC es una técnica cuantitativa porque el flujo de calor medido proporciona cambios de entalpía en la muestra durante un evento térmico (Yang, 2008).

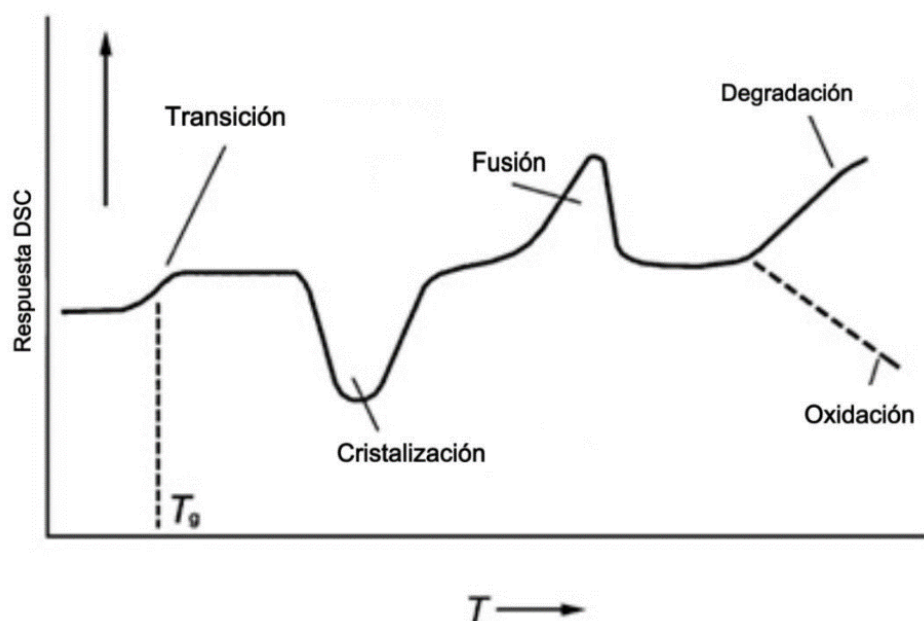


Figura 1.7 Curvas DSC esquemáticas para una muestra polimérica (Yang, 2008)

### 1.7.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Si una sustancia es sensible a la temperatura; es decir se evapora o se descompone en presencia de gases, esta reacciona de forma que cambia su composición, entonces es posible verificar si hay pérdida o aumento en la masa según de la temperatura del sistema. Este método es conocido como análisis termogravimétrico.

Representar las transiciones de fase que describen una posible existencia de transformaciones químicas se puede lograr por medio del análisis termogravimétrico (TGA) en donde se obtiene un conjunto de termogramas. La masa que contiene la muestra se registra en el análisis termogravimétrico, atmósfera controlada ( $N_2$  o Ar), en función de la temperatura (25-1500°C) o del tiempo, en la medida que la temperatura del sistema aumenta linealmente (con gradientes de 0 a 200 K min<sup>-1</sup>).

El análisis termogravimétrico además de la oxidación, descomposición, y reducción, permite evaluar la adsorción-desorción de gases sobre sólidos porosos; además, el

análisis termogravimétrico (TGA) brinda información acerca de las condiciones térmicas para lograr formas estables, ya que es posible el análisis de la mezcla.

Es posible obtener información más precisa sobre los cambios que ocurren y obtener un termograma en la muestra que se desea analizar con la ayuda del sistema de análisis de datos. Los análisis termogravimétricos se realizan en atmósferas controladas. La atmósfera oxidante puede contener aire u oxígeno; el hidrógeno y el monóxido de carbono son gases reductores; el nitrógeno y los gases nobles (helio, argón y criptón) son ambientes inertes (Zambrano-Arévalo *et al.*, 2017).

La definición de termogravimetría dada por el Comité de Nomenclatura de la Confederación Internacional para el Análisis Térmico y Calorimetría (ICTAC por sus siglas en inglés) se conoce como “una técnica en la cual la masa de una sustancia es medida en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlada, que significa calentar o enfriar la muestra a una velocidad predeterminada y definida”.

Se utiliza una termobalanza para obtener una curva termogravimétrica como la que se muestra en la Figura 1.8. Por medio de una termobalanza se puede determinar el rango de temperatura en el cual ocurre una reacción que involucra un cambio de masa. La muestra suele ser un sólido, o más raramente un líquido (Kaufmann, 2003).

#### **1.7.4 Difracción de Rayos X (XRD)**

XRD es una herramienta para la investigación de la estructura fina de la materia. Al principio, la difracción de rayos X se usaba solo para la determinación de la estructura cristalina. Más tarde, sin embargo, se desarrollaron otros usos, y hoy en día el método se aplica no solo a la determinación de la estructura, sino a problemas tan diversos como el análisis químico y la medición de tensiones, al estudio de los equilibrios de fase y la medición del tamaño de partículas, a la determinación de la orientación de un cristal o el conjunto de orientaciones en un agregado policristalino.

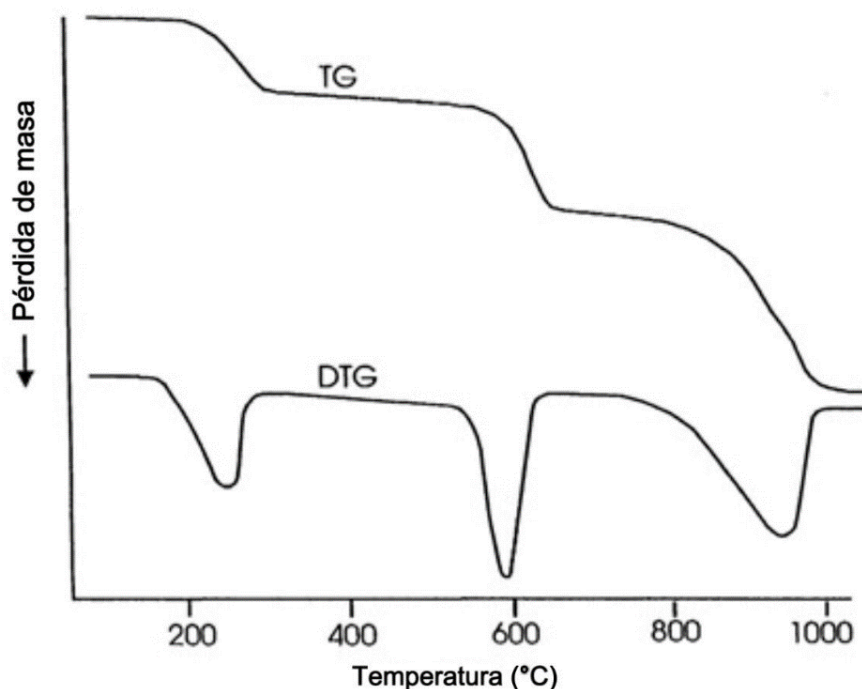


Figura 1.8 Curva Termogravimétrica obtenida al realizar un análisis termogravimétrico (Kaufmann, 2003)

La técnica XRD es adecuada para el estudio de sólidos y cristales líquidos. Los rayos X, así como la luz y la radiación ultravioleta son ondas electromagnéticas cuya longitud de onda oscila entre 0.1 y 100 Å y suelen ser una forma de radiación que posee un gran poder de penetración (Yang, 2008).

El método XRD se basa en la capacidad de los cristales para difractar los rayos X de una forma característica que permite conocer de forma precisa la estructura de las fases cristalinas. Los patrones de difracción registrados contienen contribuciones aditivas de varias características micro y macroestructurales de una muestra. Por medio de la posición del pico, es posible conocer los parámetros de la red, el grupo espacial, la composición química, las macrotensiones o el análisis de fase cualitativo.

En función de la intensidad máxima, se pueden obtener datos sobre la estructura cristalina (posiciones atómicas, factor de temperatura u ocupación), así como análisis de textura y fase cuantitativa. Finalmente, la forma del pico brinda información sobre

las contribuciones de ampliación de la muestra (microtensiones y tamaño de cristalito) (Epp, 2016).

### **1.7.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

SEM (Microscopía Electrónica de Barrido) es una herramienta avanzada utilizada principalmente para observar fenómenos superficiales en los materiales. Se utilizan electrones de alta energía y se realiza un análisis de los electrones/rayos X salientes de las muestras, estos permiten obtener información acerca de la composición, topografía, información cristalográfica, morfología, y orientación de los granos de un material.

La topografía indica las características de la superficie de un objeto como la rugosidad, textura y apariencia, por otro lado, la morfología indica el tamaño y la forma. SEM es el aparato líder que es capaz de lograr una imagen visual detallada de una partícula con alta calidad y resolución espacial de 1 nm.

La ampliación en este tipo de equipos se puede aumentar hasta 300,000 veces. SEM solo se utiliza con el fin de obtener imágenes superficiales de un material, ya que, no proporciona ninguna información interna, aún así es considerado un instrumento que útil para conocer características magnéticas, cristalográficas, y eléctricas de la muestra y determinar si se han producido cambios morfológico en la partículas al modificar la superficie de la muestra con otras moléculas.

El SEM permite conocer información cualitativa de la muestra, como la composición, topografía y morfología. Dicho de otra forma, brinda información acerca de las características de la superficie como el tamaño de las partículas que se encuentran en la superficie de la muestra, la textura, forma, y disposición. Por lo tanto, es un instrumento multipropósito que puede examinar y analizar los materiales con alta resolución (Surender *et al.*, 2018).

### 1.7.6 Pruebas mecánicas

Las propiedades mecánicas son aquellas que alteran la capacidad de un material para ser moldeado en forma adecuada y la resistencia mecánica. Estas propiedades están asociadas con la capacidad de los materiales para resistir fuerzas y cargas mecánicas y se miden en términos del comportamiento del material cuando se somete a una fuerza.

Se pueden determinar para proporcionar datos de diseño para el ingeniero o como una verificación del estándar de las materias primas (Senthil Murugan, 2020) y pueden cambiar por el proceso de tratamiento térmico y la temperatura de trabajo (Senthil Murugan, 2020).

La curva de tensión y deformación del material obtenido durante el ensayo de tracción describe su ductilidad y límite elástico (Xu *et al.*, 2019). En la Figura 1.9 se muestra la relación entre tensión y deformación.

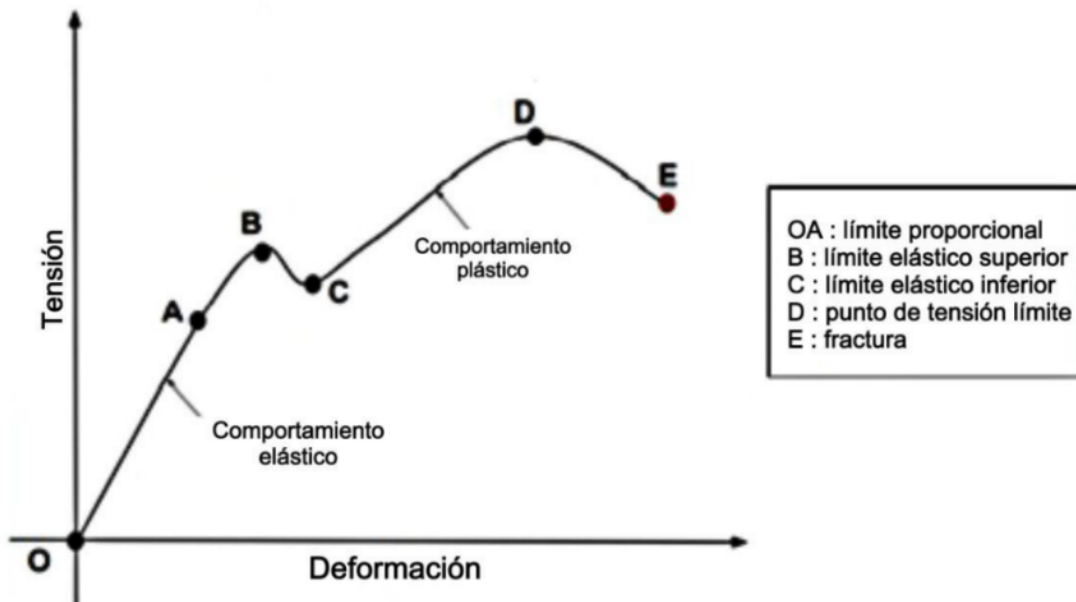


Figura 1.9 Curva de relación tensión-deformación (Xu *et al.*, 2019)



La resistencia a la tracción es la cantidad de fuerza máxima necesaria para romper la película de bioplásticos. El módulo de tracción se define como el cambio de tensión dividido por el cambio de deformación dentro de la región viscoelástica lineal de las curvas de tensión/deformación. El alargamiento a la rotura es la indicación de la cantidad de variación de la longitud extrema de la película mientras se alcanza la resistencia a la tracción hasta que la película se rompe, en relación con la longitud original. El glicerol, como plastificante, hizo que la película fuera más flexible a medida que se reducían los enlaces intermoleculares entre las cadenas poliméricas y se modificaban las propiedades mecánicas.

La resistencia de los materiales hace referencia a la capacidad que posee un material para resistir las fuerzas aplicadas externamente sin romperse ni ceder. El esfuerzo máximo que soporta cualquier material antes de ser destructivo se denomina resistencia última (D). La curva de tensión y deformación del material obtenido durante el ensayo de tracción describe su ductilidad y límite elástico. Según la figura anterior, hasta el límite elástico se mantendría la elasticidad del material, es decir que el material volvería a su dimensión original, sobre ella seguiría la plasticidad.

Una vez que el material supera el punto de tensión máxima (D), la estricción comienza a aparecer en la muestra. El endurecimiento por deformación se mantiene entre los puntos de fluencia hasta la máxima resistencia a la tracción. La curva de tensión y deformación se utiliza para obtener el módulo de Young de los materiales comparando el valor de tensión y deformación hasta el límite elástico. En la Figura 1.9, el rango A-B se mide como límite elástico.

La capacidad de los materiales para soportar cargas sin fallas o distorsiones indebidas se conoce como resistencia y se sabe que la capacidad de un material para proporcionar una reacción igual a una fuerza aplicada (tracción, compresión, corte) sin ruptura. Simplemente, la resistencia es una resistencia máxima del material a la deformación. De manera similar, la tenacidad es la resistencia a la ruptura que presenta un material debido a una fuerza de tracción (Senthil Murugan, 2020).

## **1.8 Validación de las películas como empaques para alimentos**

El sector alimentario debe conservar las propiedades sensoriales de los alimentos, como el sabor, la textura y el olor, para mantener su calidad y brindar protección contra el deterioro. Una mejor gestión de los alimentos conduciría al consumo de alimentos frescos y saludables. El envasado de alimentos juega un papel vital en la seguridad y conservación de los alimentos (Atta *et al.*, 2021).

Las películas protegen los productos alimenticios consumibles del deterioro al frenar la sequía y proporcionar barreras selectivas contra la humedad, la supresión de la respiración, gases como el oxígeno y el dióxido de carbono, mejorar la textura, ayudar a mantener los compuestos volátiles y prevenir el crecimiento microbiano en la superficie de los alimentos (Atta *et al.*, 2021), poseen una buena capacidad de conservación de alimentos, lo que garantiza que se puedan utilizar en la industria del envasado de alimentos (Cao *et al.*, 2020).

### **1.8.1 Solubilidad**

La solubilidad está influenciada por el tipo de plastificante, de acuerdo con diferentes investigaciones, la adición de plastificantes como el glicerol aumenta la solubilidad de las películas debido a sus grupos (-OH), ya que el glicerol muestra mayor resistencia al agua en sus interacciones con la red e interactúa mejor con la matriz de la película, aumentando el espacio libre entre las cadenas y facilita la entrada del agua, aumentando así la solubilidad, la cual es un parámetro importante, ya que el material está destinado a envasar productos frescos (Paixão *et al.*, 2019; Puscaselu *et al.*, 2019).

### 1.8.2 Permeabilidad

Usualmente, la permeabilidad de un polímero al oxígeno o la humedad esta sujeta a diversos factores relacionados entre sí, algunos son: características de enlaces de hidrógeno, polaridad, el grado de cristalinidad y el grado de ramificación, el peso molecular y las características estructurales de las cadenas laterales poliméricas (Datta y Halder, 2019). Por lo tanto, la permeabilidad al vapor de agua (WVP por sus siglas en inglés) de las películas de polímero depende del tamaño de los orificios de volumen libre, el grado de movimiento del polímero y las interacciones específicas que se dan entre polímero-polímero y polímero-gas, lo cual puede verse afectado por las propiedades externas como la temperatura y la presión.

El envasado de alimentos crea una barrera entre los alimentos y el medio ambiente. El ambiente contiene gases (oxígeno) y vapor de agua (humedad relativa), que son factores importantes para el crecimiento de microorganismos que deterioran los alimentos. Se pueden usar películas y recubrimientos comestibles para crear una barrera contra la humedad entre los alimentos y el medio ambiente (Kumar *et al.*, 2022).

Las películas o recubrimientos hechos de polisacáridos y proteínas son hidrofílicos y por lo tanto tienen una alta permeabilidad al vapor de agua. Estos materiales de embalaje solo se pueden utilizar en condiciones de baja humedad relativa. Agregar plastificantes aumenta la permeabilidad al oxígeno y al agua (Kumar *et al.*, 2022). El WVP es una de las propiedades críticas de las barreras contra la humedad y es de gran importancia para las aplicaciones de empaque (Yu *et al.*, 2019).

En algunas aplicaciones, las barreras altas a la migración o la difusión de gases no son deseables, como en los envases de frutas y verduras frescas cuya vida útil depende del acceso a un suministro continuo de oxígeno para la respiración celular

sostenida (Datta y Halder, 2019). La permeabilidad se puede medir directamente usando una celda de permeación, o indirectamente en experimentos de sorción/desorción (Warsiki y Bawardi, 2018).

### 1.8.3 Cambio de color del alimento

El color es una propiedad óptica fundamental en los productos alimenticios debido a su función como indicador de información crítica, como la salubridad, la maduración o la frescura de un producto (Salueña *et al.*, 2019).

Las diferencias de color y las tolerancias de color se pueden determinar de acuerdo con la norma ASTM D2244 (Práctica estándar para el cálculo de tolerancias de color y diferencias de color a partir de coordenadas de color medidas instrumentalmente), que se basa en CIE-L\*a\*b\* (CIELAB) estándar de CIE, Comisión Internacional de Iluminación.

Este sistema define tres parámetros: L\*, a\* y b\*, que representan pares de color negro/blanco (luminosidad), rojo/verde y amarillo/azul, respectivamente, pueden utilizarse para evaluar cambios de color relacionados con factores físicos y químicos (De Almeida, *et al.*, 2021). Es un espacio de color tridimensional que consta de tres ejes (Figura 1.10).

El eje L\* es una escala de grises con valores de 0 (negro) a 100 (blanco). El a\* es el eje rojo/ verde; A\* positivo y negativo\* describe los valores rojos y verdes, respectivamente. El B\* es el eje amarillo/ azul (Ly *et al.*, 2020). El sistema de color CIELAB utiliza tres coordenadas para ubicar un color en un espacio de color. Este espacio de color incluye tres cualidades: matiz, valor y croma (Rashwan *et al.*, 2020).

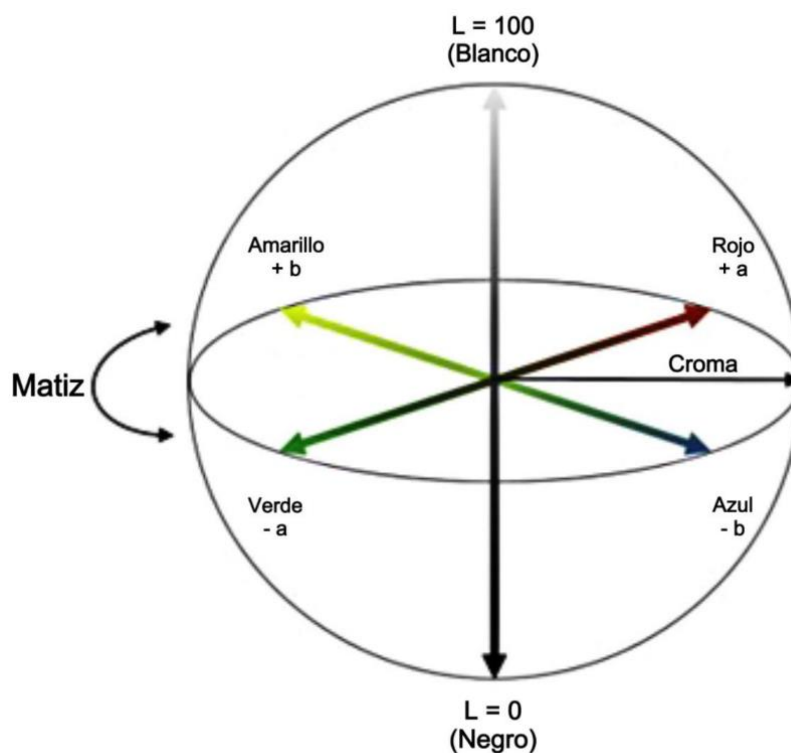


Figura 1.10 Diagrama del espacio de color CIE L\*a\*b\* (Ly *et al.*, 2020)

El color y los colorantes en los alimentos generalmente se examinan mediante análisis colorimétrico (Ly *et al.*, 2020), la medida del color se realiza de manera convencional mediante la aplicación de instrumentos específicos tales como los colorímetros o espectrofotómetros. Estos instrumentos integran el valor de la medida en el área de la muestra sobre la que se aplican.

El color de las películas está directamente influenciado por el tipo y la concentración de los materiales agregados y la opacidad y las características de color están directamente relacionadas con el aspecto visual de la película. La transparencia que presenta el polímero está relacionado con el peso molecular del material, la morfología y la estructura química (Nawab *et al.*, 2017). La medición del color es un parámetro muy importante en los alimentos porque esta propiedad genera la aceptación o el rechazo al consumo de un producto.

En comparación con otros polímeros degradables, la ventaja más importante de las películas a base de almidón-maltodextrina es que son incolores, inodoras y transparentes, y el color de la película de envasado de alimentos es distintiva de los buenos materiales de empaque (Lescano *et al.*, 2021).

A partir de la transparencia de las películas se puede deducir la frescura (que indica la vida útil restante de los alimentos al reaccionar con algunos gases generados en el proceso de almacenamiento), y provocar que los alimentos sean atractivos para los consumidores y no influya en el color del producto envasado como resultado del tiempo de almacenamiento (Lescano *et al.*, 2021).

## 1.9 Antecedentes

Kanematsu *et al.* (2018) utilizaron grafito y grafeno multicapa, que obtuvieron repitiendo un método de exfoliación. El grafeno es un material avanzado muy sensible, por lo tanto, puede ser utilizado como un sensor para llegar a formar biopelículas en el futuro. La formación de biopelícula se evaluó mediante tinción violeta cristalina, espectroscopia Raman y cronoamperometría en ácido sulfúrico diluido. El método proporcionó datos razonables, en comparación con los resultados de los otros dos métodos convencionales.

Domene-López *et al.* (2019) prepararon biopelículas utilizando almidón de papa, maíz y trigo. El efecto de la estructura molecular del almidón en términos de composición granular y peso molecular (Mw) sobre las propiedades de la película se evaluó. Las películas de fécula de papa fueron las más amorfas debido al mayor Mw y el contenido de monoéster de fosfato, lo que dificulta el proceso de cristalización. En contraste, los almidones de maíz y trigo conducen a películas más cristalinas debido a su menor Mw, lo que puede implicar una mayor movilidad y tasa de crecimiento de cristales. Esta estructura más cristalina es la responsable de sus mejores propiedades mecánicas,

que es adecuado para la fabricación de películas de almidón de maíz y trigo con propiedades similares al polietileno pero que es respetuoso con el medio ambiente.

Thakur *et al.* (2019) se centraron en el almidón como material de película/recubrimiento y analizaron exhaustivamente los efectos de los principales factores en las propiedades de las películas realizadas con almidón. Estos recubrimientos comestibles han mostrado un gran potencial para la conservación de productos frescos, sin embargo, sus propiedades de película todavía tienen limitaciones, lo que desafía su aplicación a gran escala. La optimización de estos factores puede producir biopelículas de almidón con buenas propiedades, que cumplen con los requisitos para cada tipo de producto.

Kanematsu *et al.* (2019) recubrieron la resina a base de silano, con grafeno disperso sobre un sustrato. Este sustrato recubierto es una forma económica de promover la formación de biopelículas. Se utilizó vidrio como sustrato, para lo cual se prepararon varias muestras utilizando diferentes concentraciones de grafeno disperso. Las biopelículas formadas en las superficies de los especímenes se analizaron mediante espectroscopia Raman y el método de tinción violeta cristalina. Los resultados que presentan evidencian la capacidad de formación de biopelículas aumentó con la concentración de grafeno disperso. Se confirmó que la sensibilidad se evaluó por el valor de color para las superficies teñidas por cristal violeta.

Wongphan y Harnkarnsujarit (2020), formularon el almidón, el agar y la MDX para controlar la solubilidad de las películas comestibles. Los materiales de mezcla se caracterizaron por la reología de fluidos, la microestructura sólida, la barrera mecánica y las propiedades físicas. La maltodextrina actuó como un relleno que redujo la resistencia mecánica a alta concentración debido a la interrupción de la integridad de la red y produjo películas de almidón-agar altamente miscibles y plastificadas. La solubilidad aumentó linealmente con una mayor concentración de maltodextrina. Los hallazgos aclararon los mecanismos de interacción y el comportamiento de los

materiales de macromoléculas biológicas en fluidos y matrices sólidas para la fabricación de envases comestibles.

Dey *et al.* (2022) estudiaron los recubrimientos de grafeno y sus derivados, encontrando que son la clave para la formación de superficies especiales que pueden romper las células microbianas utilizando sus bordes afilados. Se encontró que el grafeno cuenta con actividad antimicrobiana de amplio espectro y formación de biopelículas. Las diversas formas combinadas de grafeno con sus conjugados como un un recubrimiento potencial para nuevos desafíos como las infecciones por COVID-19 también se han evaluado en el estudio actual. Los polímeros con grafeno suelen presentar una mayor potencia en la formación de biopelículas.

Li *et al.* (2022) prepararon una película compuesta combinando óxido de grafeno reducido (RGO) y nanocristales de almidón (SNC). Los resultados muestran que SNC puede estar bien disperso en grafeno después de mezclarse con las soluciones de óxido de grafeno. SNC tuvo un mayor impacto en la morfología y microestructura de la película compuesta. Además, la introducción de SNC y el eficiente proceso de reducción del óxido de grafeno (GO) hacen que estas películas compuestas tengan buenas propiedades mecánicas, así como una alta conductividad eléctrica. La resistencia a la tracción de la biopelícula compuesta se mejoró después de ser combinada con grafeno.



## **CAPÍTULO 2**

### **MATERIALES Y MÉTODOS**

## CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS

La metodología para la elaboración y caracterización de las películas se presenta en la Figura 2.1, cumpliendo con los objetivos establecidos para esta investigación.

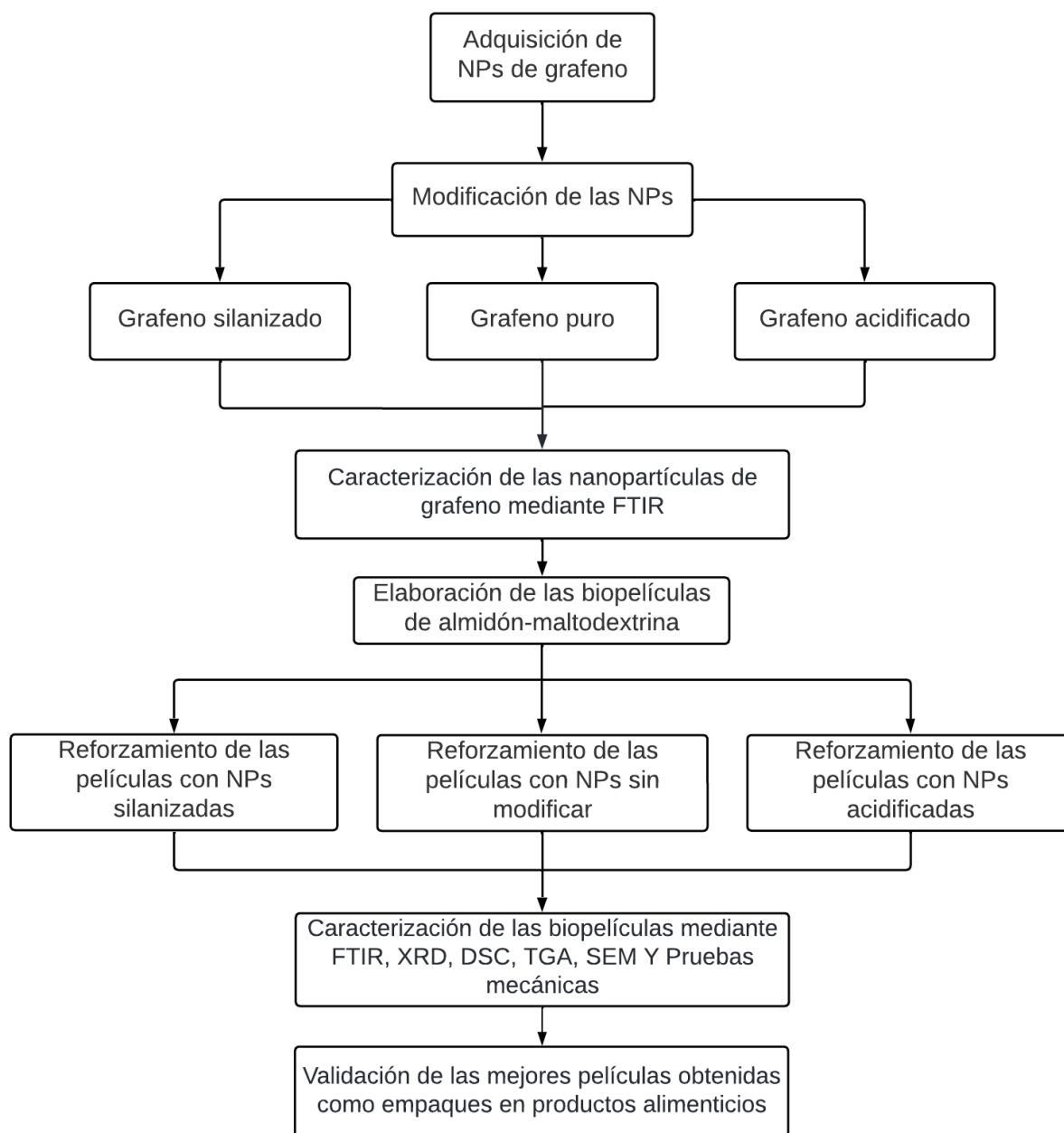


Figura 2.1 Metodología general para la obtención de biopelículas almidón-maltodextrina empleando nanoaditivos para mejorar sus propiedades

## **2.1 Modificación de las Nanopartículas de Grafeno**

Las nanopartículas de grafeno fueron proporcionadas por el Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Por medio de Sigma Aldrich (México) se adquirió el agente de acoplamiento 3-Aminopropiltrietoxisilano (APTES).

### **2.1.1 Proceso de Silanización**

El proceso de adicionar el agente de acoplamiento 3-Aminopropiltrietoxisilano (APTES) de manera superficial en el grafeno es conocido como silanización, y se realiza agregando 1 g de grafeno para cada experimento.

Se incorporó el grafeno en 100 mL de etanol intercalando agitación durante 30 min en una parrilla eléctrica de calentamiento con agitación constante marca Thermo Scientific modelo Cimarec, en un baño ultrasónico (Cole Parmer) se mantuvo en sonicación a 40 KHz por 30 min por un tiempo de 2.5 h. Después se procedió a agregar 1 mL del APTES y 10 mins más tarde se agregó 1 mL de agua con el fin de iniciar la hidrólisis en la reacción, agitando a 400 rpm durante 6 h más.

Posteriormente se colocó la solución en tubos de 50 mL. Para eliminar el medio de reacción se equilibraron en peso con agua destilada y se lavaron por duplicado por medio de centrifugación utilizando agua destilada y posteriormente se lavó con metanol cinco veces durante 10 min a 3000 rpm para remover los componentes que no reaccionaron. El secado se realizó durante 3 h en un horno marca Lab-Line modelo 3471 a 80°C. Finalmente el polvo seco que se obtuvo se almacenó en viales.

### **2.1.2 Proceso de Acidificación**

Para el proceso de acidificación se disolvieron 250 mg de nanopartículas de grafeno en 150 ml de una solución acuosa desionizada de  $\text{HNO}_3$  en proporción 1:1 (v/v). El sistema se colocó a reflujo durante 72 h a 140 °C para producir defectos en las

superficies de las NPs de grafeno debido al proceso oxidativo. Posteriormente para eliminar los ácidos restantes, la solución resultante se filtró y se realizó un lavado con agua desionizada.

Los lavados se controlaron hasta que alcanzó un pH de 7 aproximadamente. El filtrado se secó en una estufa de aire a 80 °C por un tiempo de 24 h para evaporar cualquier residuo remanente y así obtener grafeno acidificado. El propósito de este proceso es promover la unión de grupos funcionales en las superficies del grafeno.

## **2.2 Caracterización de NPs modificadas de Grafeno**

Se realizó la caracterización por medio de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) marca Perkin-Elmer Modelo Spectrum-100 para confirmar el proceso de silanización de la superficie de las nanopartículas de Grafeno.

Los especímenes se moldearon a temperatura ambiente en forma de píldora presionando el grafeno acidificado durante 15 min y después se eliminaron las partículas volátiles de la superficie de las píldoras manteniéndolas en un sistema de vacío para finalmente almacenarlas en viales y utilizarlas en el reforzamiento de las películas.

## **2.3 Elaboración de las biopelículas**

El almidón de maíz y papa que se utilizó fue de grado técnico adquirido por medio de SUMYQO con una concentración del 95-100 % marca MEYER. Se adquirió almidón de yuca grado alimenticio marca Clementina.

Para preparar la solución formadora de películas (SFP) se disolvieron 2.5 g (5% w/v) de almidón en 50 mL de agua destilada y 0.5 g de maltodextrina (1% w/v), manteniendo en una parrilla de agitación con calentamiento (Thermo Scientific modelo

Cimarec) a 280 rpm, se añadió como plastificante 0.75 mL (1.5% v/v) de glicerol justo 5°C antes de llegar al punto de gelatinización (en la Tabla 2.1 se muestran los puntos de gelatinización para cada tipo de almidón), la solución se mantuvo en calentamiento y se detuvo una vez que se alcanzó el punto de gelatinización.

Tabla 2.1 Diferentes temperaturas de gelatinización de acuerdo con el tipo de almidón utilizado

Tipo de almidón	Temperatura de gelatinización (°C)
Maíz	95
Papa	85
Yuca	87

Se vertió en placas de vidrio 12 mL de la SFP para el almidón de maíz y en placas de acrílico para el almidón de papa y de yuca utilizando un aplicador de película (Desaga Heidelberg). Se dejaron secar a temperatura ambiente durante 48 h para posteriormente despegar las películas formadas en las placas y almacenarlas en papel aluminio para realizar las pruebas de caracterización.

### 2.3.1 Reforzamiento de películas

Las películas reforzadas se realizan agregando una solución de 0.0035% w/v de las nanopartículas de grafeno puro (GB), grafeno silanizado (GS) o grafeno acidificado (GA) en 50 mL de agua destilada, la adición de estas se realiza antes de incorporar el almidón. La solución se agita por 15 min en un agitador tipo vórtex (Science Med modelo MX-S), obteniendo 12 lotes de películas, una de cada tipo de nanopartículas para cada almidón (Tabla 2.2), posteriormente se agrega el almidón siguiendo el procedimiento de elaboración las películas indicado en la sección 2.3.

Una vez obtenidas todas las muestras de biopelículas reforzadas, se almacenaron para proceder a la caracterización, determinar las mejores condiciones y encontrar la concentración óptima.

Tabla 2.2 Combinaciones de almidón y grafeno para la elaboración de las biopelículas

Tipo de almidón	Tipo de grafeno
Maíz	SG
Maíz	GB
Maíz	GS
Maíz	GA
Papa	SG
Papa	GB
Papa	GS
Papa	GA
Yuca	SG
Yuca	GB
Yuca	GS
Yuca	GA

## 2.4 Caracterización de las biopelículas

La morfología de un biopolímero cambia totalmente al incorporar agentes con estructuras cristalinas. Mediante las técnicas de caracterización de materiales (FTIR, XRD, SEM y pruebas mecánicas) se determinan los cambios ocurridos tanto en estructura como en resistencia al calor y a la tensión de estos.

#### **2.4.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)**

Para identificar los compuestos presentes en las biopelículas formadas se utilizó el espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier Modelo Spectrum-100 marca Perkin-Elmer. El análisis de los espectros se realizó en modo transmitancia en un escaneo de 80 barridos por espectro y un rango de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

Se analizaron 12 tipos de muestras colocándolos directamente sobre el disco, cuidando que cubriera toda la superficie del cristal con el fin de confirmar la presencia de las NPs y comprobar la reacción química con el almidón en las biopelículas. Al finalizar cada lectura, los espectros con línea base y los originales fueron exportados. El software de adquisición de datos que se utilizó es Spectrum Two.

#### **2.4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

Se utilizó un calorímetro diferencial de Barrido DSC marca TA-Instruments Modelo Q-2000 para realizar las pruebas de calorimetría. El primer paso fue abrir el flujo de nitrógeno y regular el manómetro a 20 psi. El siguiente paso consistió en iniciar el equipo y calibrarlo antes de realizar el análisis. Se colocaron muestras de 6 mg  $\pm$  1 mg de seis tipos de películas diferentes en el pan de los crisoles para análisis térmicos y se encapsularon con el lid del crisol por una prensa Tzero, se colocaron en el carrusel del equipo al igual que la referencia (un crisol con un material inerte, o en este caso, un crisol vacío). Los análisis fueron realizados de 25°C hasta 350°C con una rampa de temperatura de 10°C/min.

#### **2.4.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)**

Se utilizó un analizador Termogravimétrico marca TA-Instruments Modelo Q-500. La muestra se cortó al tamaño de la bandeja de platino que es resistente al calor debido a que está sujeto a temperaturas de hasta 6000 °C, el instrumento cuenta con una

rampa de calentamiento de 10 °C/min en una atmosfera con flujo constante de 60 mL/min de nitrógeno.

La masa de la muestra se midió a lo largo del tiempo a medida que cambia la temperatura o a una temperatura constante durante un tiempo determinado, registrando los datos como  $m_1 - m_2$ , representando el cambio en la masa y enviándolos al software de la computadora. En función del aumento de la temperatura, se realizó un análisis gráfico de la disminución de la masa de la muestra.

#### **2.4.4 Difracción de Rayos X (XRD)**

El difractómetro está compuesto por un detector y una fuente de rayos X entre los que se colocó la muestra de 1 cm<sup>2</sup> para analizar en el cual los rayos X son filtrados y dirigidos hacia el material que compone la muestra. Se puede girar la plataforma que sostiene la muestra para proporcionar una orientación completa tridimensional.

En el detector se identifica la entrada de rayos X en forma de pico y la altura es correspondientes a la intensidad de la radiación. Por medio del software Match Crystallography se determinó la distancia que existe entre los dos planos consecutivos, para esto se utilizaron los datos recolectados en el cual se utilizó un sistema de referencia estandarizado para registrar el elemento que corresponde a la distancia particular interplana.

#### **2.4.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

Para realizar las pruebas se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL JSM 6060 con un voltaje de 30 kV. Las muestras de 1 cm<sup>2</sup> fueron colocadas en una cinta de carbono y cubiertas con una capa delgada de oro con el fin de brindarle propiedades conductoras a la muestra para posteriormente, ser barrida con los



electrones que viajan a través del cañón con el fin de proporcionar datos como textura, tamaño, forma, entre otros a través de las micrografías SEM que cuentan con una gran profundidad que brinda una apariencia 3D, la cual permite comprender la estructura de la superficie de la muestra.

#### **2.4.6 Pruebas mecánicas**

Las pruebas mecánicas de Porcentaje de Elongación (% E) y Resistencia a la tracción (RT) se llevaron a cabo utilizando un texturómetro (TexturePro CT V1.9 Build 35 marca Brookfield). El instrumento se ensambló con tenazas previamente limpiadas con etanol al 80% con el fin de disminuir la contaminación de la muestra. Para realizar las pruebas el equipo debe estar calibrado en la altura del brazo mecánico.

Algunos datos de la muestra como las dimensiones (largo, ancho y espesor), temperatura y geometría, además de la velocidad de desplazamiento del brazo mecánico (1 mm/s) y las unidades deseadas (% y MPa) fueron ingresadas en el software del texturómetro en tiempo real para brindar mayor información en los gráficos de E vs RT. La distancia se estableció entre la tenaza fija de la plataforma (20 mm) y la tenaza del brazo mecánico y las películas se prensaron en ellas. 6 veces se realizaron los análisis para cada muestra y posteriormente los datos del equipo fueron exportados para procesarlos y realizar un análisis acerca de esos datos.

#### **2.5 Validación de las mejores películas obtenidas como empaques**

Las características de las películas se deben a la morfología o la estructura química y las interacciones entre los materiales que las componen, al igual que por el tipo y la concentración de los materiales agregados. Es importante que sean atractivas para los consumidores y no deben influir en el color del producto envasado como resultado del tiempo de almacenamiento.

La medición del color es un parámetro muy importante en los alimentos porque esta propiedad genera la aceptación o el rechazo al consumo de un producto. Por tanto, para comprender mejor las propiedades ópticas de las biopelículas se analizaron los valores obtenidos para la diferencia de color, que es el parámetro de mayor interés al final del almacenamiento.

En comparación con otros polímeros degradables, la ventaja más importante de las películas a base de almidón-maltodextrina es que son incoloras, inodoras y transparentes, y el color de la película de envasado de alimentos es característica de los buenos materiales de empaque. A partir de la transparencia de las películas se puede deducir la frescura (que indica la vida útil restante de los alimentos al reaccionar con algunos gases característicos generados en el proceso de almacenamiento).

### **2.5.1 Pruebas de cambio de color**

Se utilizó un colorímetro MiniScanX Plus, marca HunterLab para efectuar las lecturas de color en las biopelículas haciendo uso del espacio de color CIEL\*a\*b\* (CIELAB). Como primer paso, la estandarización del colorímetro se llevó a cabo mediante la placa blanca de calibración y la placa negra de calibración. Se realizó tres veces la lectura de ambos lados de las películas para cada muestra, tomando como muestra estándar las películas que no contienen grafeno. Al final de cada lectura se exportaron las coordenadas mediante el software UniversalSoftware v4.10.

### **2.5.2 Solubilidad en Agua (WS)**

La solubilidad en agua (WS por sus siglas en inglés) de las películas se determinó por triplicado, a continuación, se describe el proceso que se llevó a cabo: las muestras de película (2 x 2 cm) se sometieron a secado constante durante 24 h a 50 °C en un horno de secado marca Lab-Line modelo 3471 antes de pesarlas para determinar la composición inicial de la película y registrar ese peso como  $W_1$ . Las muestras se

incubaron a temperatura ambiente por un tiempo de inmersión de 24 h en agitación magnética en vasos de precipitado de vidrio con 40 ml de agua destilada cada uno.

Pasado ese tiempo, se retiraron las muestras y se secaron durante 24 h a una temperatura de 110°C en un horno de secado y el sólido resultante que no se disolvió en el agua se pesó para determinar el peso de la materia final registrándolo como  $W_2$ . Se utilizó la Ecuación 2.1 reportada por Liu *et al.* (2017) para determinar el porcentaje de solubilidad en agua.

$$\text{Solubilidad de agua (\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad (2.1)$$

### 2.5.3 Permeabilidad

Para realizar el análisis de permeabilidad al vapor de agua se optó por un método gravimétrico de la norma ASTM E-96-95 que se realizó por triplicado, el método consistió en verter en la placa 10 mL de solución de NaCl con  $\text{CaCl}_2$  a una concentración de 142 mmol/L de iones de sodio y 2,5 mmol/L de iones de calcio y posteriormente colocar una película sobre placas Petri de 5.4 cm de diámetro, ajustándola con una goma elástica para evitar el movimiento de la película.

Una vez que se colocó la solución, se registró el peso de las cajas Petri que contenían la película y la solución y se colocaron en un desecador que contenía gel de sílice. Después el desecador se colocó en una cámara de temperatura controlada durante 6 horas a 35°C, donde se registró cada hora el peso de cada caja. Para conocer la permeabilidad al vapor de agua se utilizaron las ecuaciones 2.2 y 2.3.

$$WVTR = \frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot A \quad (2.2)$$

$$WVP = WVTR / P(R_2 - R_1) X \quad (2.3)$$

Expresando la tasa de transmisión de vapor de agua como  $WVTR$  como  $\Delta m / \Delta t$ .  $\Delta m$  representa la pérdida de peso en unidades (g) y  $\Delta t$  el tiempo en que  $\Delta m$  ocurre en unidades (h),  $WVP$  es la permeabilidad al vapor de agua,  $A$  es el área expuesta de la película ( $m^2$ ),  $X$  es el espesor de la película (m),  $P$  es la presión de vapor de saturación del agua (Pa) a la temperatura de prueba (25°C), finalmente,  $R_1$  es la humedad relativa en el desecador y  $R_2$  la humedad relativa dentro de la caja Petri.

## **CAPÍTULO 3**

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Caracterización de las nanopartículas de grafeno por FTIR

Se realizaron pruebas de FTIR (Figura 3.1) con el fin de determinar los cambios obtenidos en la estructura de las nanopartículas para confirmar la presencia de las NPs de grafeno y comprobar la reacción química que ocurrió con el almidón.

El espectro del grafeno acidificado (GA) (Figura 3.1 b) presenta las bandas características de su estructura, una banda alrededor de  $3408\text{ cm}^{-1}$  y de  $1472\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a la vibración característica de los grupos -OH del agua contenida en el compuesto. La existencia de dos picos en  $3039\text{ cm}^{-1}$  y  $2919\text{ cm}^{-1}$  mostró un enlace  $\text{sp}^3$  C-H que indicó que el producto se produjo en fase ácida, lo que demuestra la presencia de ácido nítrico en la estructura, el cual se utilizó para promover la unión de grupos funcionales en las superficies del grafeno (Aziz *et al.*, 2021; Zabihi *et al.*, 2015).

El espectro de grafeno silanizado (Figura 3.1 c) muestra diferentes tipos de picos de funcionalidades de oxígeno que se asignan al estiramiento O-H, estiramiento C=O y C-O debido a los grupos carbonilo en el producto estiramiento. Como evidencia de la adición de APTES, se puede observar la aparición de picos de absorción a  $1068\text{ cm}^{-1}$  y  $1210\text{ cm}^{-1}$  que indican Si-O-C y Si-O-Si, respectivamente.

Los picos  $798\text{ cm}^{-1}$  y  $1440\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de flexión -CH y al estiramiento Si-C apoyan aún más el enlace covalente de APTES en el polímero que concuerda bien con trabajos anteriores (Fatihah *et al.*, 2019; Zabihi *et al.*, 2015).

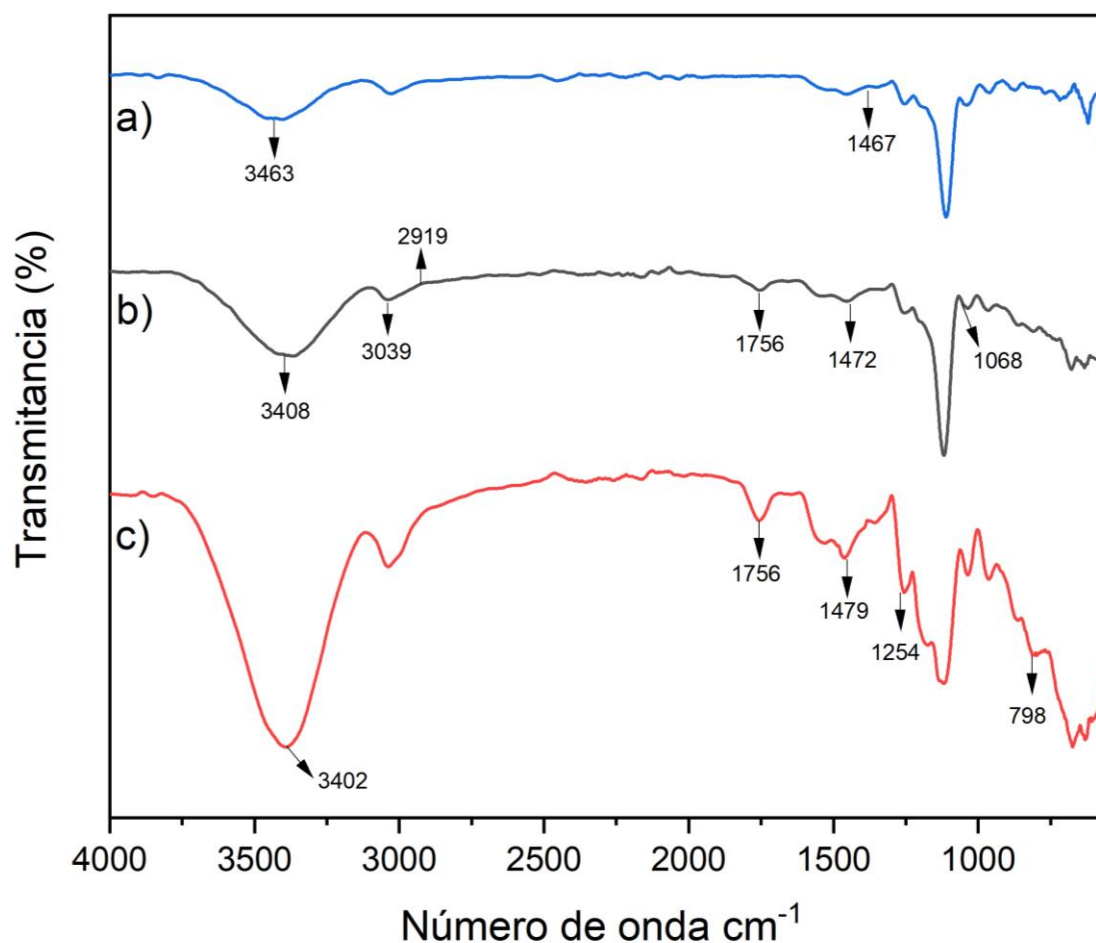


Figura 3.1 Espectro FTIR de partículas de a) grafeno puro b) grafeno acidificado y c) grafeno silanizado

En comparación con el espectro del grafeno puro, existe una clara distinción en términos de grupo funcional. El pico de  $1756 \text{ cm}^{-1}$  en GA y GS no aparece en el espectro de grafeno puro (Figura 3.1 a). Además, los picos de grafeno se estipulan alrededor de  $3400 \text{ cm}^{-1}$  y  $1470 \text{ cm}^{-1}$ , lo que se atribuye al enlace C-OH respectivamente (Wang *et al.*, 2019; Aziz *et al.*, 2021). Por lo tanto, la confirmación del grafeno funcionalizado y la estructura del grafeno fue validada.

### 3.2 Caracterización de las biopelículas

Se realizaron pruebas con el fin de determinar los cambios ocurridos en la estructura de las biopelículas reforzadas con nanopartículas en comparación con las que no contienen NPs y evaluar las propiedades mecánicas y térmicas.

#### 3.2.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

El análisis de los espectros se realizó con el propósito de evaluar la eficacia de la funcionalización del grafeno, se llevó a cabo en modo transmitancia en un escaneo de 80 barridos por espectro y un rango de 4000 a 450  $\text{cm}^{-1}$ . En la Figura 3.2 se puede observar la correcta interacción entre los componentes, al insertar los grupos funcionales activos en la superficie de las partículas y aumentando la posibilidad de formar enlaces químicos entre las NPs modificadas y la estructura del polímero, logrando una mejor fuerza de adhesión.

El espectro FTIR obtenido para las biopelículas de almidón de maíz (Figura 3.2 a), presenta picos muy similares a las biopelículas de almidón de papa (Figura 3.2 b), en donde se muestran los resultados obtenidos para el almidón de papa, observando que, la flexión C-O asociada con el grupo OH provocó un pico de absorbancia alrededor de 1647  $\text{cm}^{-1}$  y 1630  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, lo que confirma el alto grado de gelatinización en ambos almidones. En tanto las biopelículas de almidón de yuca (Figura 3.2 c), se muestra una mayor longitud de banda de 3000  $\text{cm}^{-1}$  a 3500  $\text{cm}^{-1}$  en las películas de yuca indicando un incremento en los grupos -OH, relacionado con los valores mayores que se presentaron de solubilidad en estas biopelículas.

La presencia de la banda de absorción alrededor de 3300-3600, 2900, 1150 y 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$  en los tres espectros indicó que todos los almidones poseen un grupo funcional OH, C-H, C-O-C y C-O, respectivamente.



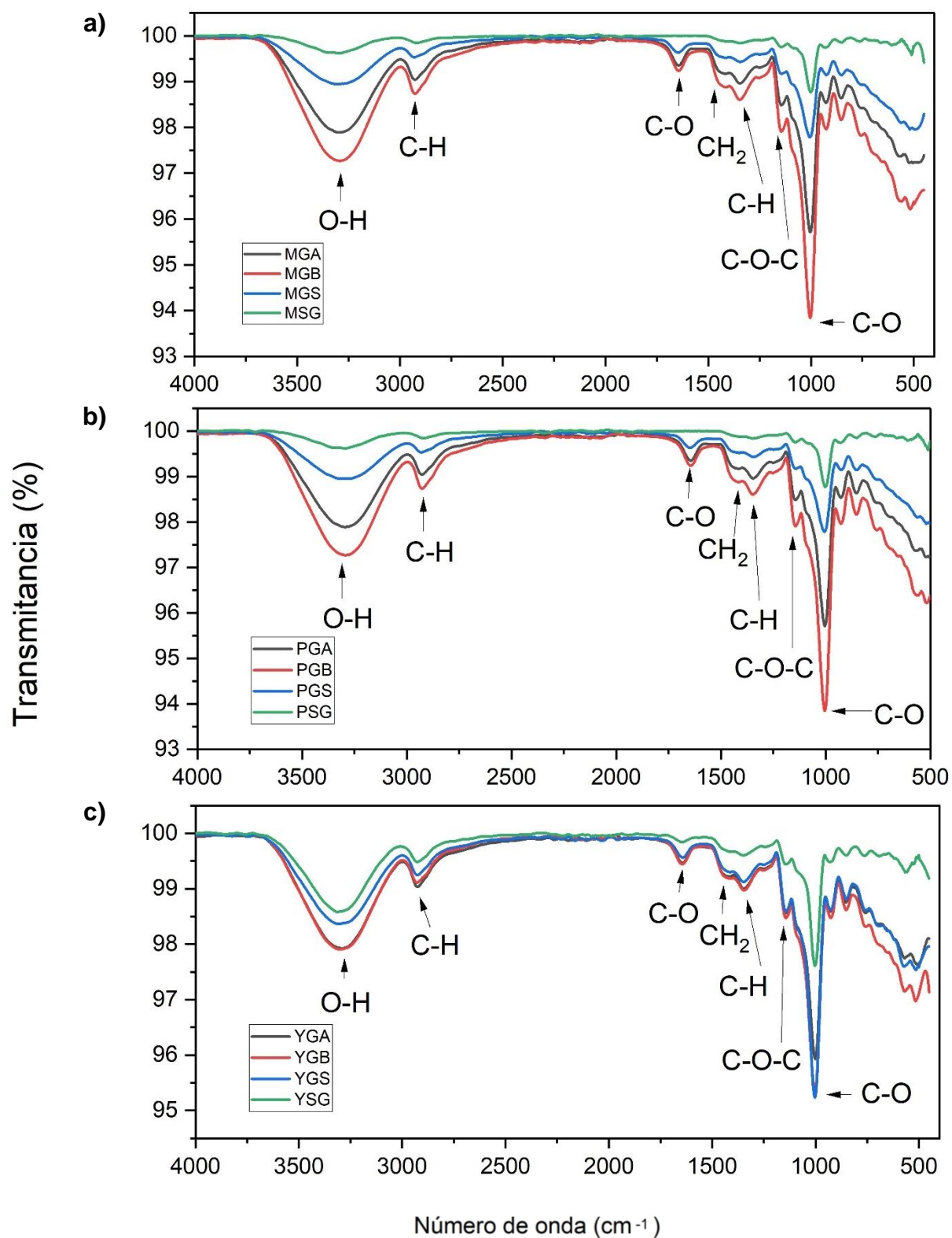


Figura 3.2 Espectro FTIR de biopelículas de almidón de a) maíz b) papa y c) yuca

Como se muestra en la Figura 3.2, la flexión C-O asociada con el grupo OH provocaría un pico de absorbancia en un número de onda que oscila alrededor de  $1647\text{ cm}^{-1}$ . Además, la característica vibración del anillo C-O-C en el almidón conduce a un pico de absorbancia entre los  $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ . La interpretación de cada pico se proporciona en la Tabla 3.1 realizando una comparación con los resultados obtenidos por Abdullah *et al.* (2018).

Tabla 3.1 Asignación de longitudes de onda para los grupos funcionales presentes en almidón de maíz, papa y yuca

No.	Grupo funcional	Número de longitud de onda			
		Maíz	Papa	Yuca	Abdullah <i>et al.</i> , 2018
1	O-H	3350	3386	3365	3600-3300
2	C-H	2942	2917	2939	2931
3	C-O asociada con el grupo OH	1647	1630	1649	1637
4	CH <sub>2</sub>	1425	1403	1410	1415
5	C-H	1382	1376	1372	1385-1375
6	C-O-C	1151	1149	1146	1149
7	C-O	1008	1012	1003	1082

Se puede observar la correcta interacción entre los componentes, al insertar los grupos funcionales activos en la superficie de las partículas y aumentando la posibilidad de formar enlaces químicos entre las NPs modificadas y la estructura del polímero, logrando una mejor fuerza de adhesión.

### 3.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El análisis de DSC de cada biopelícula, evidencia la presencia de la temperatura de transición vítrea, que muestra el efecto de las nanopartículas de grafeno sobre la movilidad de las biopelículas de almidón y un pico endotérmico. El termograma de las biopelículas de almidón de maíz (Figura 3.3) muestra, las temperaturas de transición

vitrea de MSG (298 °C), MGB (302 °C), MGS (300 °C) y MGA (300 °C), Kargarzadeh *et al.* (2017) investigaron la naturaleza del pico endotérmico, atribuyéndolo a la fusión de los cristales de almidón. En particular, la transición vítrea se calculó identificando el punto correspondiente a la presencia de una inflexión.

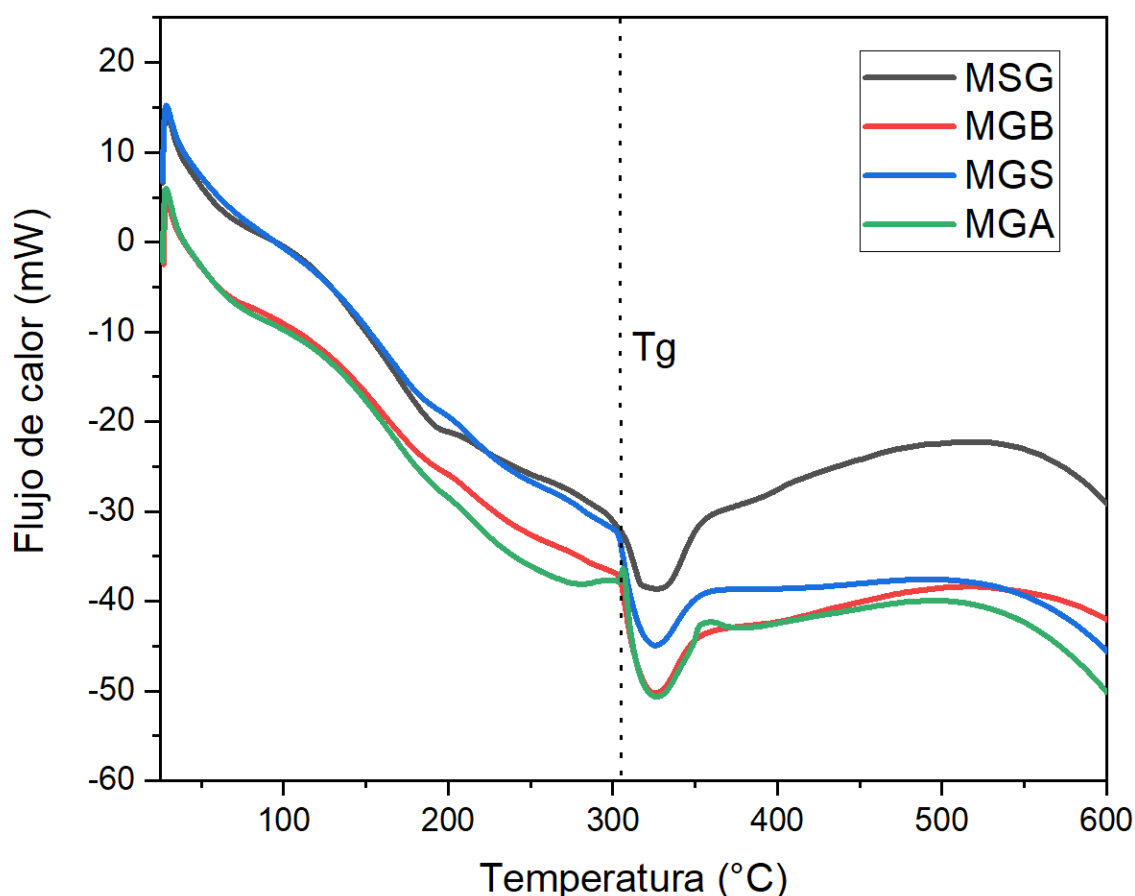


Figura 3.3 DSC de biopelículas de almidón de maíz

Las temperaturas de transición vítrea en las películas de almidón de papa (Figura 3.4) fueron 300.02 °C, 317.23 °C y 326.51 °C para las películas PGA, PGS y PGB, respectivamente. Las películas que contienen grafeno funcionalizado (PGA y PGS) presentaron una disminución en la Tg, sugiriendo que, las nanopartículas de grafeno brindan una mejor formación del polímero, tal como afirman Cheng *et al.* (2021) y Zhao *et al.* (2022).

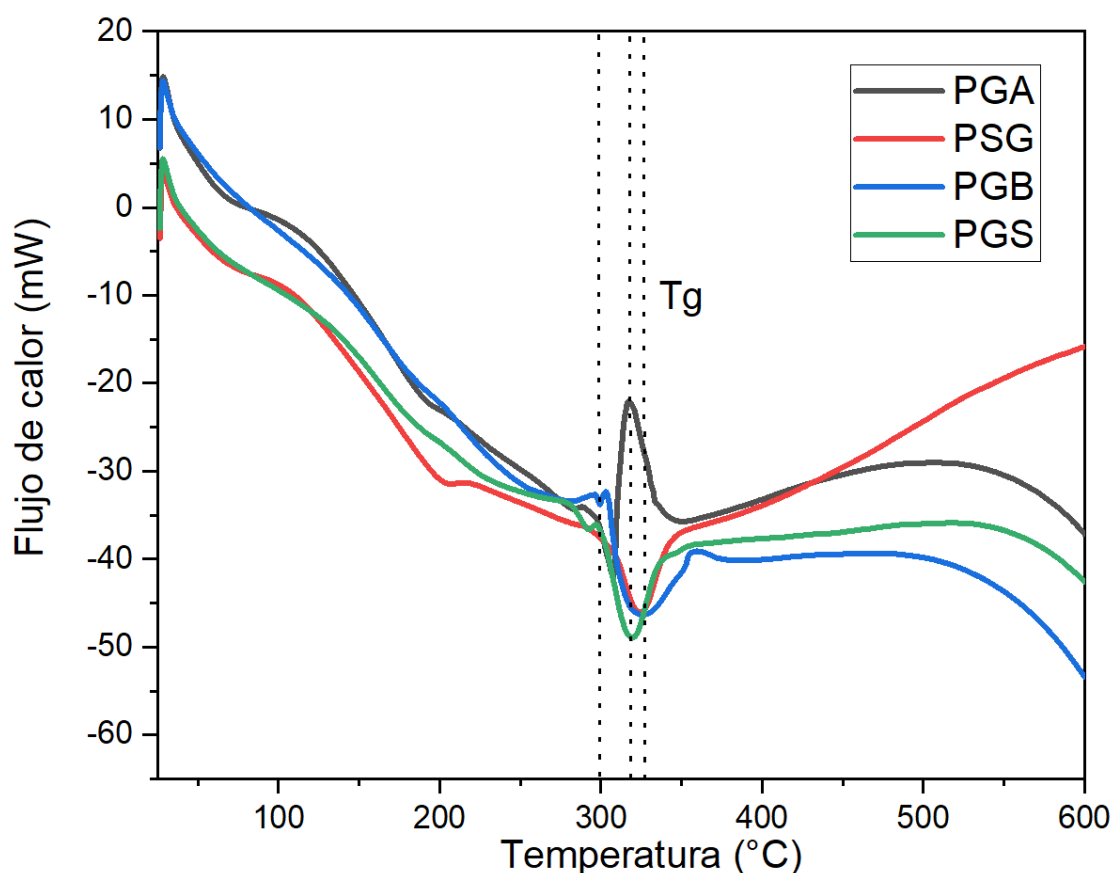


Figura 3.4 DSC de biopelículas de almidón de papa

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de cada película de almidón de yuca se señala en las curvas de la Figura 3.5, para las biopelículas YGS se presenta en 325.3 °C, para YGB en 329.2 °C y para YGA en 332.3 °C. Según Bhagabati *et al.* (2018) y Chakraborty *et al.* (2022), una reducción de la  $T_g$  de un material amorfo y semicristalino revela una disminución de las fuerzas intermoleculares entre las cadenas poliméricas; aumentando la flexibilidad local de la cadena disminuyendo la  $T_g$ , estimulando la capacidad de rotación de la cadena y brindando mayor flexibilidad a las biopelículas.

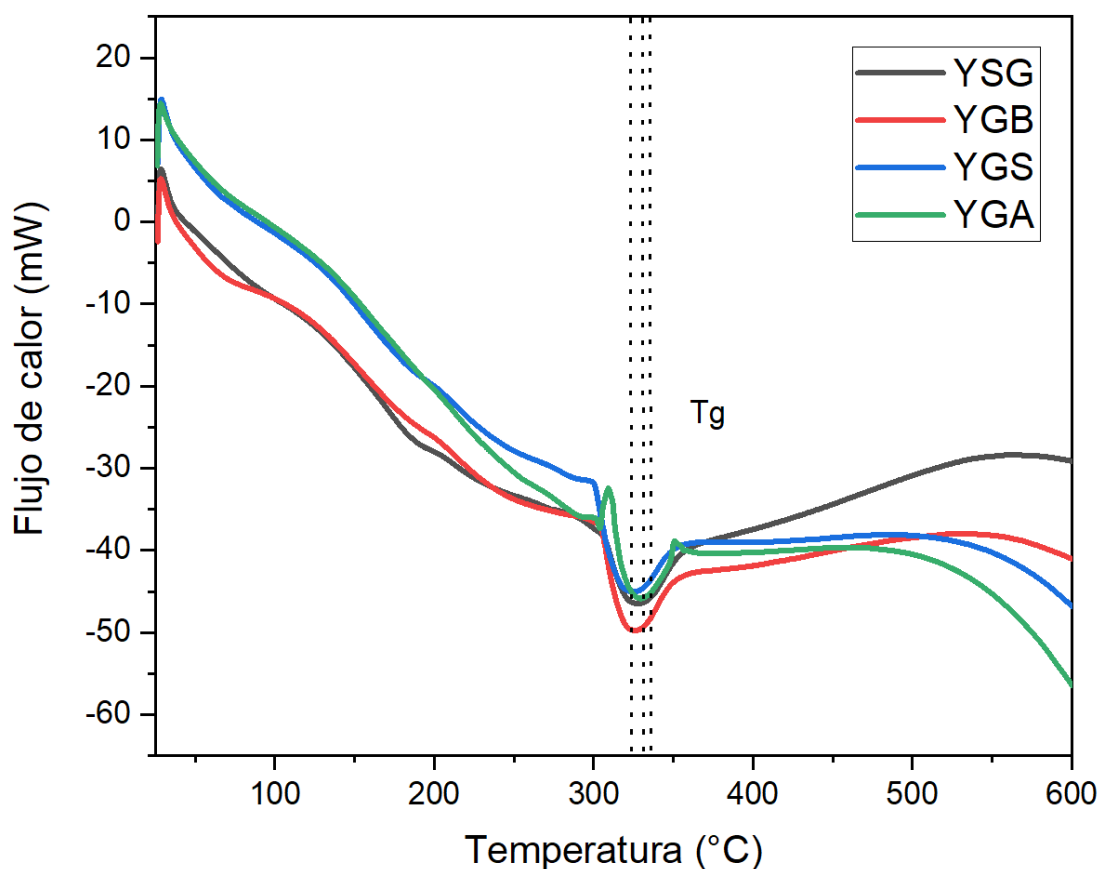


Figura 3.5 DSC de biopelículas de almidón de yuca

### 3.2.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

Se realizaron pruebas de TGA con el fin de identificar la estabilidad térmica en los compuestos. Los parámetros clave, como la temperatura de descomposición inicial (TDI), la velocidad máxima de temperatura de descomposición (VMTD) y la temperatura máxima de degradación (TMD) se muestran en las gráficas. La temperatura de inicio de degradación (TID) es cuando el material empieza a perder una parte importante de su masa por degradación térmica. El VMTD muestra la tasa más alta de degradación o el pico más alto de la curva DTG. La TMD ocurre después de que se pierde la mayor parte del material termodegradativo.

Las curvas TGA de las biopelículas de maíz se presentan en la Figura 3.6. Las primeras etapas de descomposición de las muestras ocurrieron a temperaturas menores a 100 °C, lo que representa la pérdida de agua y otros compuestos de bajos pesos moleculares. Se produjo una descomposición significativa a aproximadamente 150-310 °C, que representa la descomposición del glicerol. La tasa más alta de degradación se encuentra entre los 310-350 °C. Kargarzadeh *et al.* (2019), reportaron la descomposición del glicerol a temperaturas superiores a 180 °C.

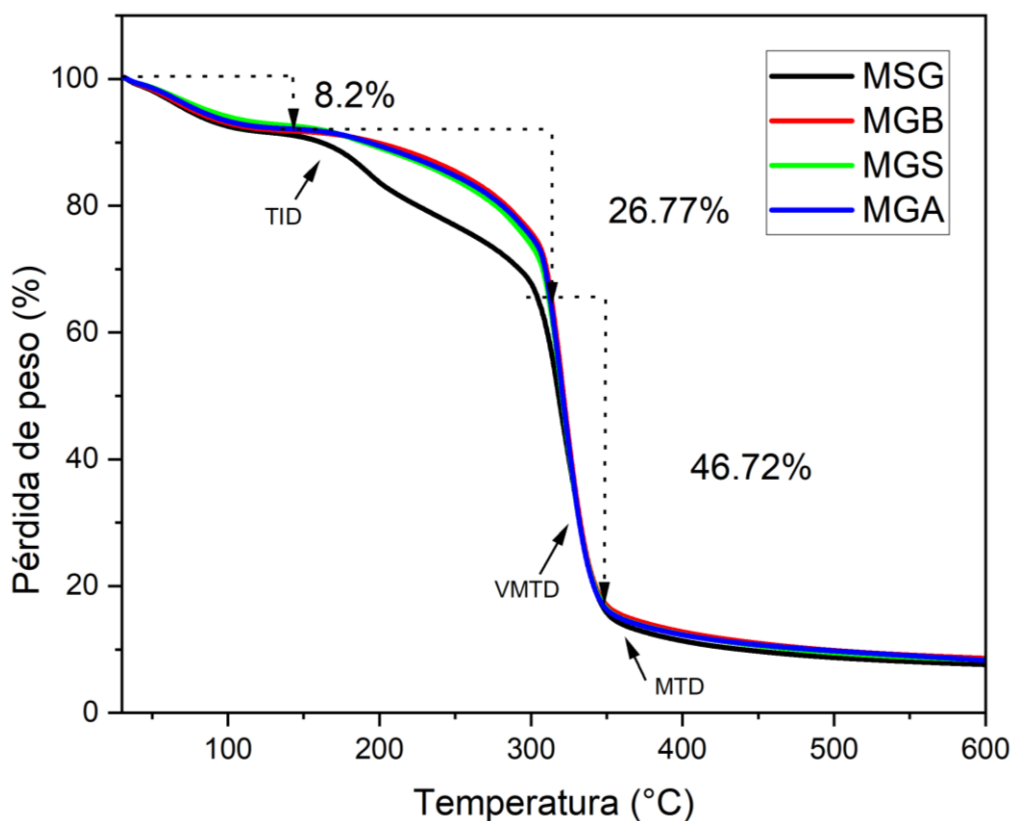


Figura 3.6 TGA de biopelículas de almidón de maíz

Las biopelículas elaboradas con almidón de papa (Figura 3.7), reforzadas con nanopartícula de grafeno funcionalizado y sin funcionalizar muestran las mismas tendencias de descomposición que las biopelículas de maíz con ligeras diferencias en la tasa de descomposición del almidón, con valores cercanos a los 300 °C como reportan Kargarzadeh *et al.* (2017), esto se atribuye al porcentaje amilosa-amilopectina

que se recrystalizan y se ordenan, un proceso conocido como retrogradación, de acuerdo con Zhao *et al.* (2023).

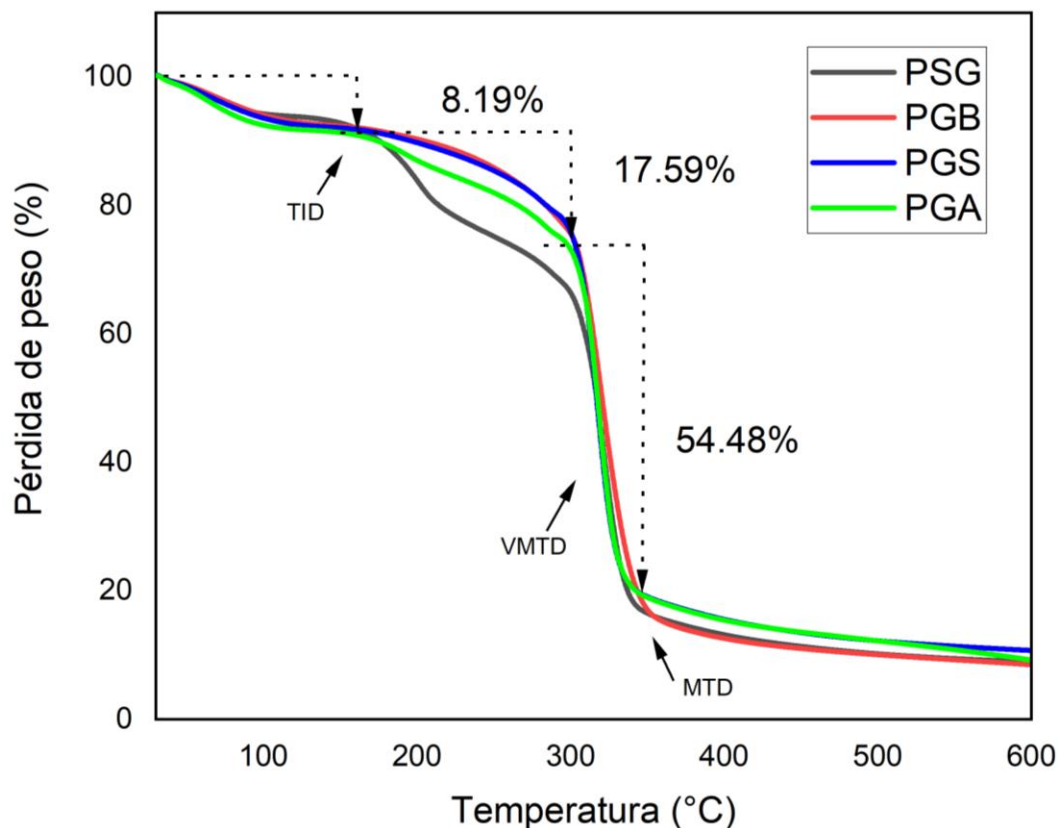


Figura 3.7 TGA de biopelículas de almidón de papa

Los termogramas para las biopelículas de almidón de yuca muestran las mismas tres etapas de degradación (Figura 3.8) que las biopelículas de almidón de maíz y de papa. Un tercer evento con mayor porcentaje de degradación térmica se presenta entre 315 °C y 340 °C, el cual está asociado con la degradación del almidón, como han demostrado Bhagabati *et al.* (2018) y Kargarzadeh *et al.* (2017).

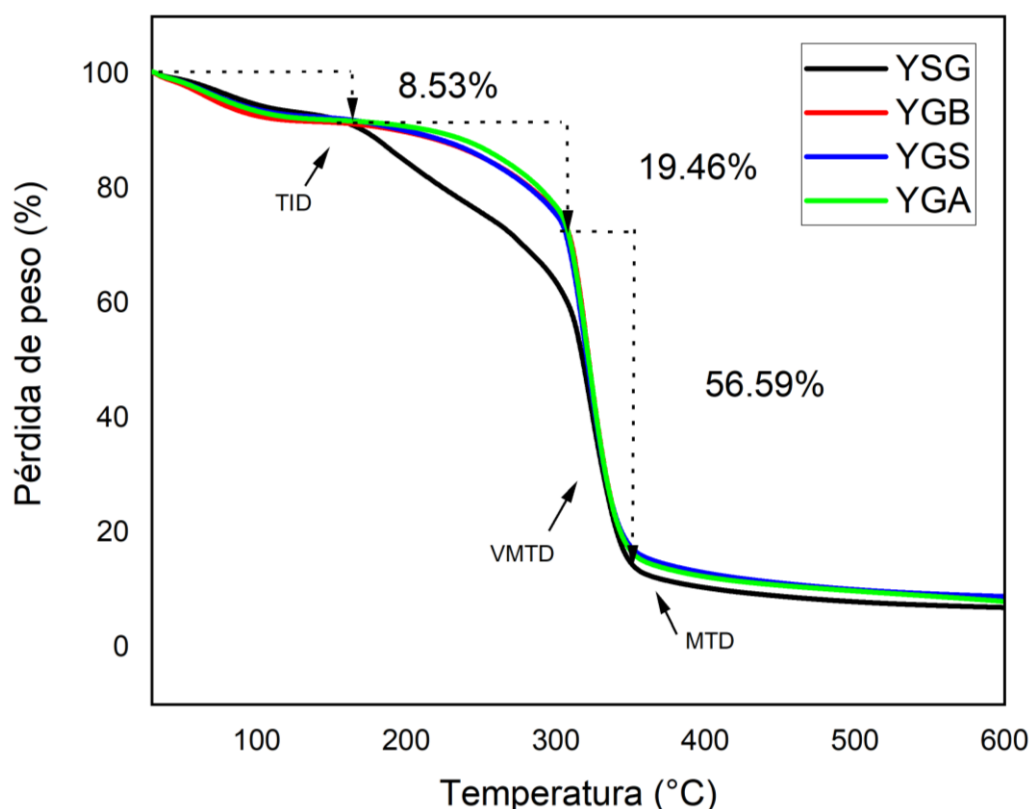


Figura 3.8 TGA de biopelículas de almidón de yuca

### 3.2.4 Difracción de rayos X (XRD)

Por medio de XRD se reveló la presencia y características de la estructura cristalina de las biopelículas; se ha utilizado dispersión de rayos X de gran angular o WAXS por sus siglas en inglés, la organización cristalina de los granos de almidón nativo es relativamente diferente dependiendo de su origen, ya que los almidones presentan una estructura relativamente diferente expresada en términos de contenido de amilosa y peso molecular.

Durante el proceso de plastificación, existe una pérdida de cristalinidad debido a la interrupción de los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de almidón (Domene-López *et al.*, 2019), es por esta razón que no se presentan picos significativamente



altos. Este hecho se observa claramente en el XRD de las películas, lo que confirma que el glicerol es un plastificante adecuado para los tres tipos de almidones.

En la Figura 3.9 los gránulos de almidón de maíz nativo exhiben un difractograma de rayos X de tipo A típico de almidón con picos a las 2 h con valores cercanos a 17° (pico 1), 20° (pico 2), y 22° (pico 3). Las biopelículas MGA muestran picos ligeramente más agudos, esta observación se puede atribuir a un aumento en la cristalinidad después del proceso de acidificación.

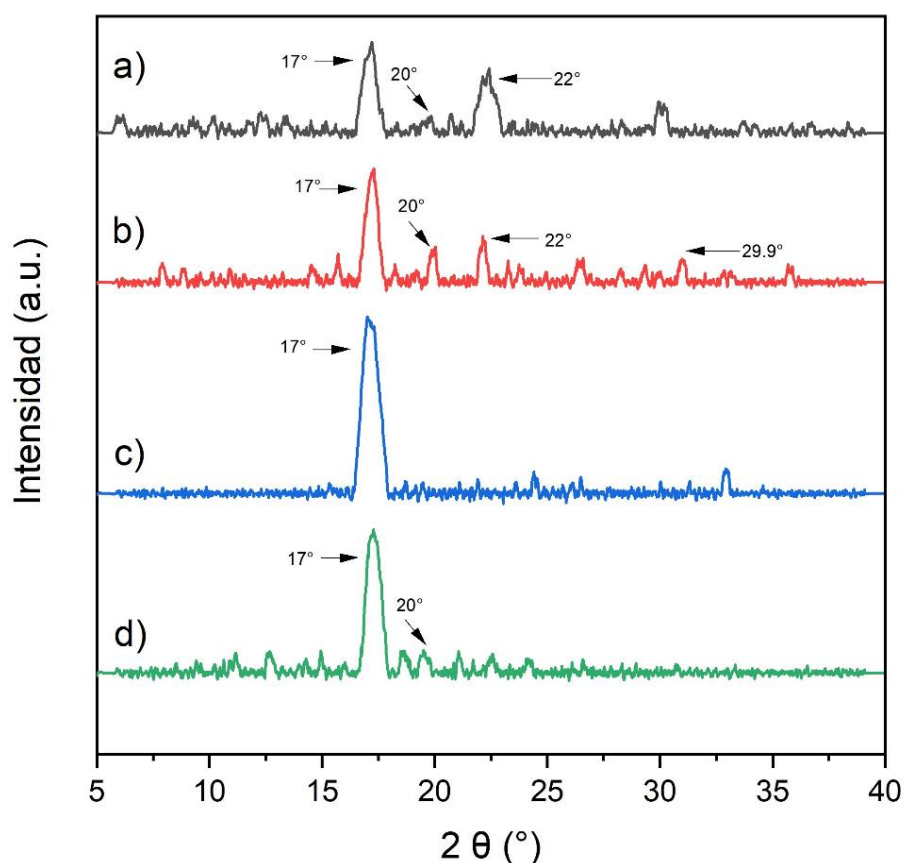


Figura 3.9 XRD de almidón de maíz a) sin grafeno b) grafeno puro c) grafeno y d) grafeno silanizado

Al analizar el patrón XRD de las biopelículas de almidón de maíz se observó que presentan un perfil semicristalino. La biopelícula MGB presentó un evento semicristalino en  $2\theta=29.9^\circ$ , relacionado con la presencia de grafeno que no llegó a

reaccionar, esto indica que la funcionalización del grafeno permite mejorar la interacción con el plastificante.

Los difractogramas de la Figura 3.10 mostraron cristalinidad residual porque las biopelículas de almidón de papa no son completamente amorfas. El difractograma presenta picos de difracción alrededor de  $2\theta = 17.1^\circ$ ,  $21^\circ$  y  $23.7^\circ$ , coincidiendo con los resultados presentados por Domene-López *et al.* (2019) y Rodrigues *et al.* (2020).

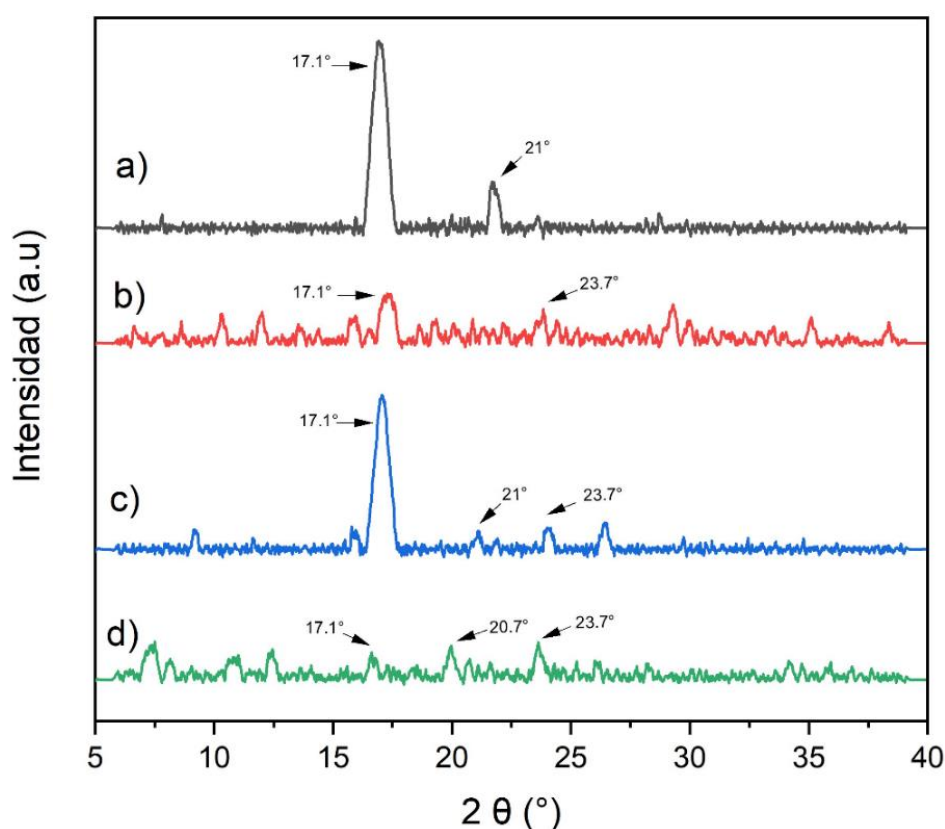


Figura 3.10 XRD de almidón de papa a) sin grafeno b) grafeno puro c) grafeno y d) grafeno silanizado

Estas películas presentan picos cercanos de intensidad media con menor cristalinidad a las biopelículas de almidón de maíz. Según reportan Zhang *et al.* (2017), la estructura cristalina se produce debido a la recristalización de la amilopectina y la cristalización de la amilosa (la amilosa no presenta cristalinidad en su estado nativo).

En el caso de las películas de almidón de maíz y papa, ambos difractogramas XRD mostraron una estructura más cristalina que las películas de almidón de yuca. Ambas muestras (películas de almidón de maíz y papa) siguieron el mismo patrón, con ligeras diferencias en la intensidad de los picos situados en torno a los  $17^\circ$ ,  $20^\circ$  y  $22^\circ$  siendo menor la intensidad para el almidón de papa.

Del análisis de los resultados obtenidos para las películas de almidón de yuca, se puede ver en el difractograma (Figura 3.11) que presentan menor intensidad comparado con las biopelículas de maíz y y papa, lo que indica la pérdida de cristales de tipo B, que son característicos de los granos de almidón de los tubérculos.

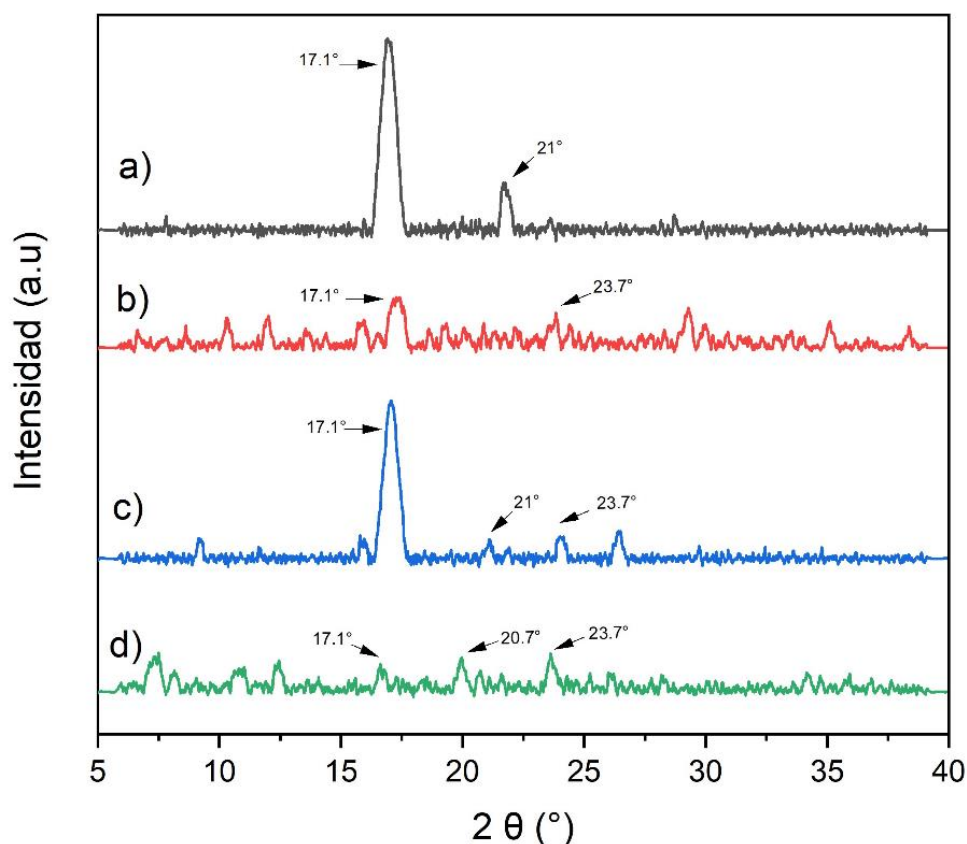


Figura 3.11 XRD de almidón de yuca a) sin grafeno b) grafeno puro y c) grafeno acidificado y d) grafeno silanizado

Según los resultados obtenidos en el presente trabajo, las películas de almidón de yuca son claramente las más amorfas porque no se presentan picos cristalinos de gran intensidad después del proceso de plastificación, como encontraron otros autores en 17.2°, 21.4° y 23.9° (Domene-López *et al.*, 2019 y Bhagabati *et al.*, 2018). Por tanto, son también las más plastificadas. Esto podría ser responsable de la alta transparencia de las biopelículas elaboradas con almidón de yuca.

Según Zhang *et al.* (2017), una plastificación con glicerol contribuye a la alteración de la estructura de los granos de almidón, lo que podría promover una mayor transparencia de la película final. Además, según Bhagabati *et al.* (2018) las películas poliméricas más cristalinas, como las películas de almidón de maíz y papa, son ópticamente menos transparentes debido a la morfología heterogénea.

En conclusión, el almidón de yuca mostró una estructura de menor orden que se atribuye a una mayor interacción con el plastificante. Como se mostrará más adelante, el análisis XRD concuerda con el análisis de sus propiedades mecánicas y las pruebas de color. Las películas de almidón más amorfas, como las películas de almidón de yuca, tienen una resistencia a la tracción y un módulo de Young más bajos y mayor transparencia (Bhagabati *et al.*, 2018; Domene-López *et al.*, 2019).

### **3.2.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

En la Figura 3.12 se muestran las micrografías sin grafeno con aumento de X600, en un corte transversal. En general, existe una clara formación y suave morfología de la matriz polimérica de las biopelículas en presencia de grafeno puro y funcionalizado, comprobándose el ajuste de la red polimérica con la incorporación de las nanopartículas, y, además, mostrando una buena interacción entre todos los componentes formando una mezcla altamente homogénea.

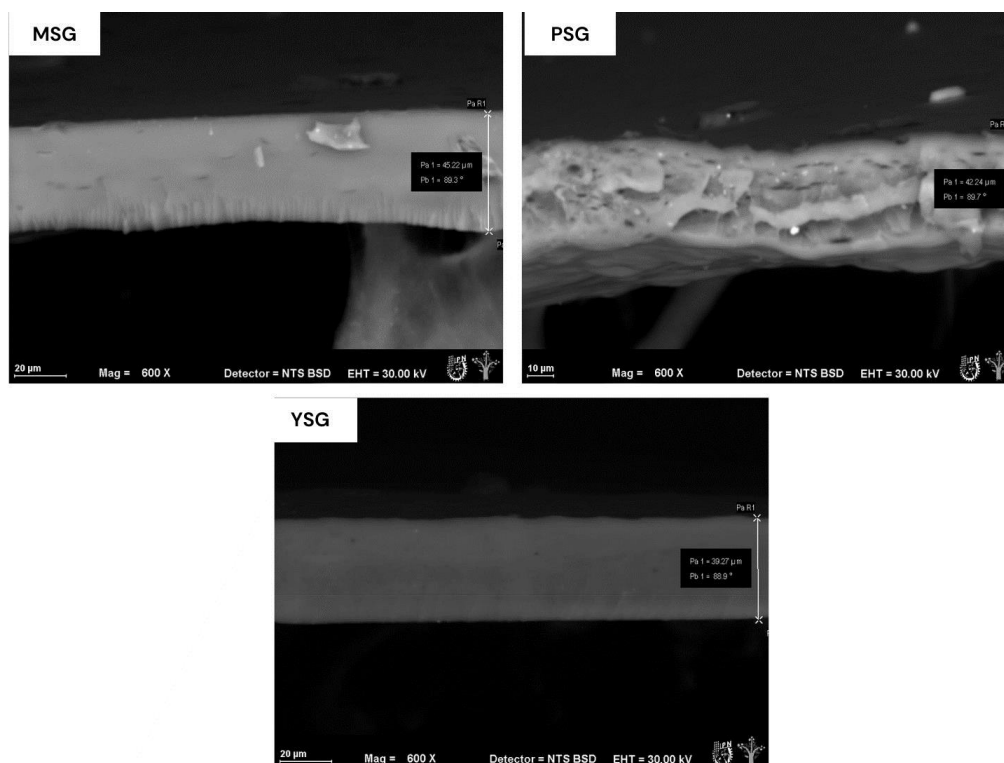


Figura 3.12 SEM de la sección transversal de biopelículas de MSG, PSG y YSG (600 X)

Las micrografías SEM de la sección transversal y la superficie pueden proporcionar información sobre la microestructura de las películas obtenidas: homogeneidad, estructura de capas, poros, grietas y suavidad de la superficie (Domene-López *et al.* 2019).

Como se puede observar en la Figura 3.13 las biopelículas YGA y PGA tienen una superficie lisa y una estructura interna homogénea, típica del almidón gelatinizado, como se encontró en otros estudios (Cornejo-Ramírez *et al.*, 2018; Rodrigues *et al.*, 2020). Sin embargo, la presencia de una capa heterogéneamente fracturada cerca de la superficie de la película revela el progreso de la cristalización en esta zona, probablemente debido a la mayor movilidad molecular asociada con la difusión del vapor de agua a la superficie de la película (Cano *et al.*, 2015).

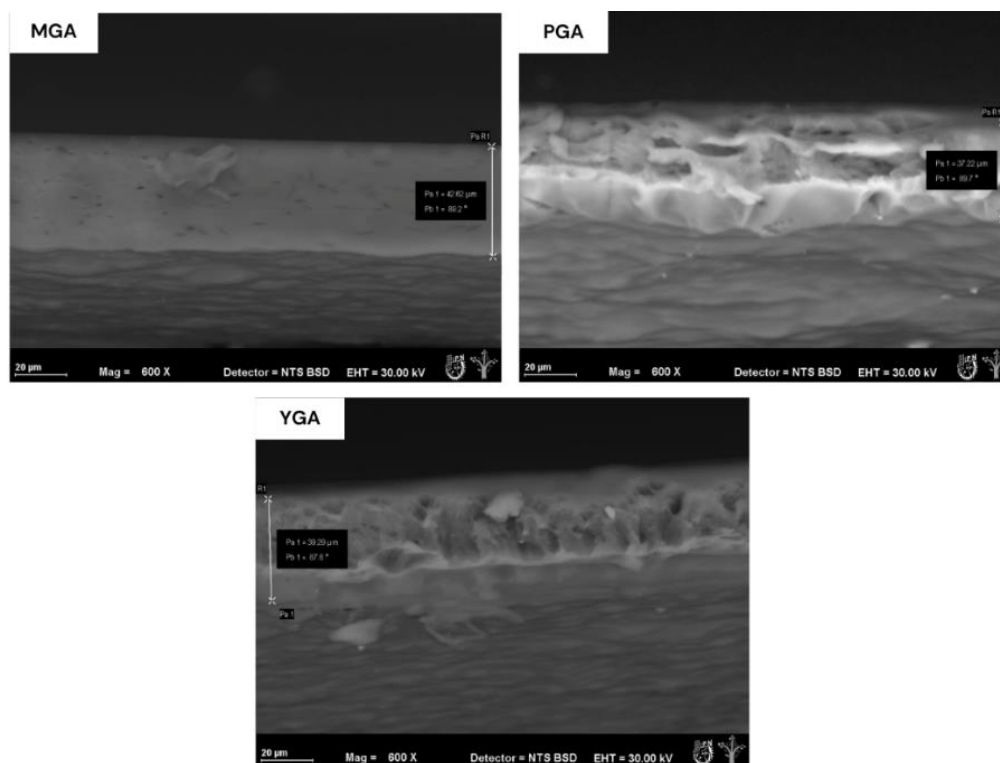


Figura 3.13 SEM de la sección transversal de biopelículas de MGA, PGA y YGA (600 X)

Las películas de PGB y YGB (Figura 3.14) también mostraron una superficie lisa. Sin embargo, las imágenes de corte transversal revelaron la presencia de zonas con diferente morfología que podrían atribuirse a la coexistencia de regiones amorfas y cristalinas en la película.

Las micrografías SEM de corte transversal de las películas de almidón presentadas en la Figura 3.15 revelan un alto grado de homogeneidad estructural interna entre los componentes de las biopelículas, las mejores películas obtenidas fueron las de YGS y PGS en las cuales no se observan poros en el corte transversal ni en las imágenes de la superficie, ni estructura de gránulos de almidón ni proliferación de grietas.

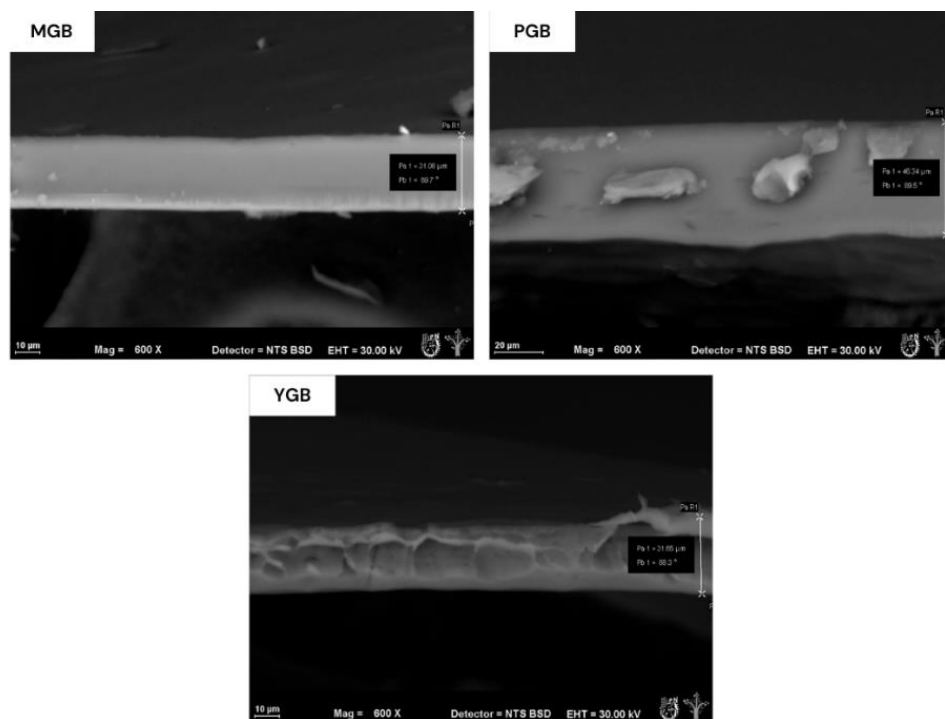


Figura 3.14 SEM transversal de biopelículas de MGB, PGB y YGB (600 X)

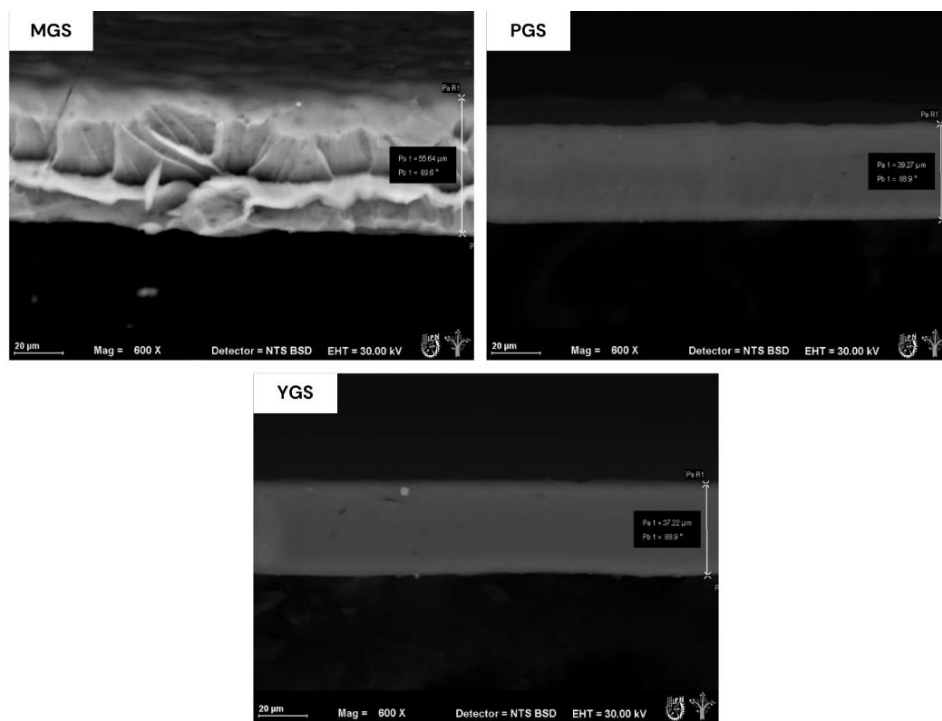


Figura 3.15 SEM transversal de biopelículas de MGS, PGS y YGS (600 X)

Las películas MGA en el corte transversal (Figura 3.13 muestran un alto grado de homogeneidad de igual forma que, MGS en corte transversal (Figura 3.15), mientras que, en la superficie (Figura 3.16), estas biopelículas muestran mayor porosidad y se pueden observar los gránulos de almidón de maíz, lo que quiere decir que no se logró una correcta interacción con el plastificante y las nanopartículas de grafeno, las películas restantes presentaron un alto grado de homogeneidad.

Es bien conocido que existe una fuerte relación entre la transferencia de vapor de agua y la porosidad en un material, el aumento de la solubilidad se atribuye a los espacios de aire generados entre los picos en la superficie, independientemente de su forma, tamaño y distribución (Domene-López *et al.* 2019; Medina-Jaramillo *et al.*, 2017).

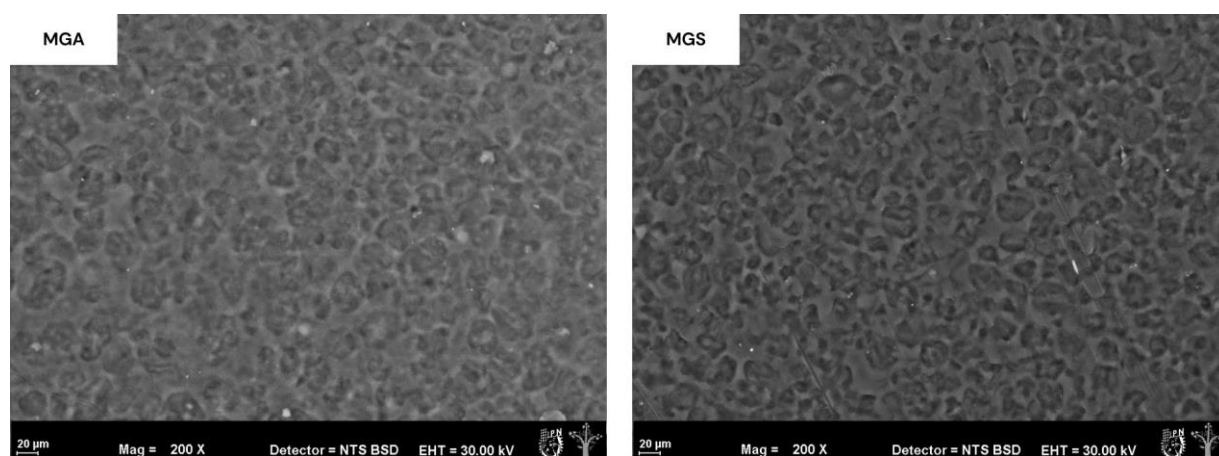


Figura 3.16 SEM de la superficie de biopelículas de MGA y MGS (600 X)

Se espera que los valores de permeabilidad al vapor de agua para las muestras de MGA Y MGS sean mayores a las muestras restantes, teniendo en cuenta los comportamientos de hidrofobicidad, llevando a la idea de que estas películas probablemente tienen menos restricciones al paso de las moléculas de agua a través de ella, aumentando el WVP.

Cuando se comparó la microestructura de las películas obtenidas con otras películas de almidón descritas en la literatura, las biopelículas son similares a las películas de



almidón plastificado con glicerol (Cano *et al.*, 2015; Espitia y Otoni, 2018; Medina-Jaramillo *et al.*, 2017) (generalmente bastante homogéneas). Esto es indicativo de que las condiciones del proceso y la composición resultante de las películas condujeron a la alteración completa de la forma de los gránulos de almidón y a una buena gelatinización.

### 3.2.6 Pruebas mecánicas

Las películas biodegradables deben resistir el estrés normal al que se someten durante la aplicación y manipulación de los alimentos para mantener su integridad, estas se caracterizan a través de un estudio de textura. Durante las pruebas realizadas se determinaron las combinaciones óptimas de nanopartículas de grafeno funcionalizadas y puras para mejorar las propiedades mecánicas, tales como módulo de Young, resistencia a la elongación y a la tensión.

Se midió el espesor de cada una de las biopelículas utilizando un vernier digital, el promedio fue 0.0000692 m y la anchura de 0.01 m para determinar los valores de fuerza de tensión por medio de la ecuación 3.1.

$$\text{Fuerza de Tensión (MPa)} = \frac{\text{Esfuerzo en el punto de ruptura (N)}}{\text{Espesor de la película (m)} * \text{Anchura de la película (m)}} \quad (3.4)$$

En la Tabla 3.2 se encuentran los datos obtenidos de las propiedades mecánicas de las biopelículas de almidón de maíz, yuca y papa. Al observar los resultados de la fuerza de tracción y comparar todas las películas se distinguen un cambio notable durante la adición de nanopartículas de grafeno, observando que los valores más altos se presentan en las películas reforzadas con las partículas funcionalizadas. Diferentes investigaciones han documentado la mejora de la respuesta mecánica de las biopelículas de almidón al agregarles nanopartículas (Aragón-Gutiérrez *et al.*, 2020; Cazón *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2022; Onyeaka *et al.*, 2022).

Las nanopartículas de grafeno aumentaron la elongación a la ruptura de las películas. Las películas de maíz presentan mejores resultados en la elongación a la ruptura en comparación con las muestras de yuca, con una diferencia de 11.25 % para las muestras SG, 40.64 % en GB, 7.16 % en GS y 42.37 % en GA, obteniendo valores notablemente más bajos en el almidón de yuca, lo que indica que tienen menor flexibilidad.

Tabla 3.2 Propiedades mecánicas para biopelículas elaboradas con almidón de maíz, papa y yuca mezclado con nanopartículas de grafeno

Muestra	Fuerza de Tensión (MPa)	Elongación (%)	Módulo de Young (MPa)
MSG	2.3269	10.4	0.3342
MGB	3.1026	<b>11.76</b>	0.2815
MGS	<b>3.7560</b>	8.24	<b>0.5648</b>
MGA	2.1952	8.87	0.3658
YSG	0.0034	9.23	0.2492
YGB	<b>3.2945</b>	6.98	<b>0.3674</b>
YGS	3.1742	<b>7.65</b>	0.1892
YGA	0.0002	6.23	0.1793
PSG	2.2321	9.37	0.4590
PGB	5.9524	<b>9.72</b>	0.1105
PGS	<b>6.2240</b>	7.18	<b>0.4926</b>
PGA	0.0002	7.65	0.2313

Cao *et al.* (2020), García-Ramon *et al.* (2021) y Santana *et al.* (2018) mostraron que adicionar NPs en películas a base de almidón de maíz, papa y yuca aumenta significativamente la resistencia a la tracción y el alargamiento a la ruptura respaldando la aplicación de nanotecnología para el desarrollo de materiales biodegradables. El alargamiento a la ruptura indica la cantidad de variación de la longitud extrema de la película mientras se alcanza la resistencia a la tracción hasta que la película se rompe, en relación con la longitud original.

Para las muestras con almidón de papa se observa una gran diferencia en los valores obtenidos al comparar con las muestras sin grafeno, en PGB 11.59 %, en PGS 64.13 % y en PGA 62.52 %. Estos resultados sugieren que, la mejora en la respuesta mecánica de las películas de nanocompuestos es consecuencia de la interacción entre las nanopartículas y las cadenas de almidón respaldando el uso de nanopartículas en el desarrollo de materiales biodegradables (Anaya-Esparza *et al.*, 2022, Santana *et al.*, 2018). Es decir, las nanopartículas interactúan con las cadenas de almidón gelatinizado a través de enlaces de hidrógeno, dando lugar a una red de biopolímeros consolidada con una elasticidad mejorada.

Las películas con GS presentan mejores resultados en las pruebas de módulo de Young, siendo más rígidas, cuanto más altos son los valores del módulo de las películas, los valores de elongación a la ruptura son menores. Esto concuerda con los resultados obtenidos por Anaya-Esparza *et al.* (2022), Martínez (2017), y Santana *et al.* (2018) en donde indica que “mientras más rígido sea un material (módulo de Young más alto) menos elasticidad tendrá, es decir, menos se elongará”. En general, al incorporar nanopartículas de grafeno silanizado se reportó un incremento en los valores de elongación, lo que indica que se obtuvieron películas con una alta flexibilidad y capacidad de estiramiento antes de que se rompa la película.

Se encontró que la resistencia máxima a la tracción de los bioplásticos se encuentra en MGS (0.5648 MPa) y YGS (0.4926 MPa), coincidiendo con investigaciones realizadas por Anaya-Esparza *et al.* (2022) y Cao *et al.* (2020) que muestran que los nanocompuestos presentan un aumento en la rigidez y la resistencia en comparación con los polímeros puros (Larotonda *et al.*, 2017), siendo resultados óptimos para que los bioplásticos se puedan usar como materiales de empaque, lo que amplía la aplicación del almidón en los envases de alimentos.

### 3.3 Validación de las mejores películas obtenidas como empaques

Se realizaron diversas pruebas para verificar que las biopelículas son aptas para utilizarlas en el envasado y que van a brindar protección a los alimentos durante el tiempo de almacenamiento y transporte.

#### 3.3.1 Pruebas de cambio de color

La medición del color en los alimentos es un parámetro muy importante, ya que esta característica determina la aceptación o rechazo del producto para su consumo. Cuantitativamente, la tonalidad de color de las muestras de películas a base de almidón-maltodextrina se puede encontrar en 3 dimensiones (brillo, tonalidad y saturación) al igual que la transparencia (Lescano *et al.*, 2021).

Los valores de los parámetros de color dependen del grosor de las biopelículas, mientras mayor es el espesor, las películas se ven más opacas, lo que depende de la heterogeneidad de la SFP, así como la opacidad y la transparencia dependen del origen del almidón utilizado.

El límite sobre la diferencia de color entre una muestra y el estándar que está permitido para que la muestra se considere como aceptable es conocido como tolerancia de color. La variación total de color ( $dE^*$ ) se divide en la variación de saturación ( $dC^*$ ) y la variación de tono ( $dH^*$ ).  $dC^*$  representa la diferencia en la intensidad, en los valores positivos (papa y yuca) significa que la muestra tiene una saturación superior al estándar (muestras sin grafeno).  $dH^*$  representa la variación de tono entre el estándar y las muestras.

Los parámetros de color dependen tanto del origen del almidón por la cantidad de amilosa y amilopectina y la forma y el tamaño de los gránulos del almidón como del

grosor de las películas, ya que son más gruesas las películas que contienen más amilosa, por tanto, son más opacas.

Las pruebas aplicadas a las biopelículas revelaron diferencias significativas para cada parámetro de color CIELa\*b\* (L, a\*, b\*) en relación con el tipo de NPs utilizadas que se pueden observar en la Tabla 3.3, las muestras con nanopartículas de grafeno experimentaron variaciones perceptibles en comparación con las que no contenían NPs.

Tabla 3.3 Valores de los parámetros CIELa\*b\*, para biopelículas de almidón de maíz, papa y yuca

ID	L	a	b	DE*	DC*	DH*
PSG	15.91	0.02	-0.13			
PGB	12.33	-0.13	0.74	5.62	1.31	-1.21
PGS	11.64	-0.19	0.72	6.66	1.33	-1.22
PGA	17.24	-0.02	0.44	2.13	0.56	0.87
MSG	11.33	0	-2.4			
MGB	16.68	0.04	-1.62	8.16	-1.69	0.07
MGS	11.31	0.03	-2.16	0.41	-0.41	0.06
MGA	10.88	0.23	-0.89	2.85	-2.66	-0.75
YSG	10.9	-0.16	1.17			
YGB	11.8	-0.2	0.57	6.34	1.01	-1.08
YGS	12.08	-0.08	0.24	7.36	0.39	-0.75
YGA	11.9	-0.34	0.38	6.79	0.14	0.3

Es posible encontrar algunas diferencias aún si dos colores parecen iguales en el momento en que son medidos utilizando un instrumento para medición de color. Si el color de las biopelículas no es igual al estándar (muestras sin grafeno), la satisfacción del consumidor se puede ver afectada, lo que hace necesario identificar las diferencias de color entre el estándar y la muestra en el proceso.

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede determinar que el parámetro de luminosidad (L) se encuentra muy cerca del estándar negro debido al color del grafeno, presentando en las películas YSG los valores más bajos de luminosidad de 10.9, cuanto más cercano es el valor a 100 más luminoso será el producto, y cuanto más próximo a 0, más oscuro será.

Tanto para el almidón de yuca como el almidón de papa se encontraron valores similares en los parámetros  $a^*$  (valores negativos con tonalidades en rojo) y  $b^*$  (valores positivos que indican un tono amarillo). Sin embargo, las películas de maíz tenían un parámetro  $a^*$  y  $b^*$  con tonalidad verde y azul respectivamente, valores similares se obtuvieron en investigaciones previas en donde se establece que la fuente de almidón influye en las propiedades ópticas de las biopelículas, mejorando los resultados presentados por Basiak *et al.* (2018) que estudiaron las diferencias entre películas de almidón de maíz, papa y yuca, Muscat *et al.* (2013) y Fakhouri *et al.* (2015) formularon películas de yuca y maíz para observar el efecto del contenido de amilosa y amilopectina.

Las biopelículas obtenidas de almidón de maíz y yuca, resultaron brillantes por el lado del soporte, que es la superficie que está en contacto con placa durante el proceso de secado y opacas por el lado que está en contacto con el aire, fenómeno reportado por Basiak *et al.* (2018) y Lescano *et al.* (2021). Por otro lado, las biopelículas de almidón de papa fueron más transparentes, lo cual se puede determinar desde la preparación de la solución formadora de películas, ya que, al contener más lípidos se producen películas más transparentes (Fakhouri *et al.*, 2015).

En general, los valores de los parámetros ópticos que se presentan poseen buena transparencia, la magnitud de los valores de los parámetros  $a$  y  $b$  no interfieren en la apreciación del color por parte de los consumidores de los alimentos recubiertos con las biopelículas.

### 3.3.2 Permeabilidad al vapor de agua (PVA)

La permeabilidad al vapor de agua (PVA) es una propiedad de barrera de la película para demostrar la capacidad de las películas al retener el vapor de agua fuera del alimento, por lo que, se espera que la película no transmita fácilmente el vapor de agua del entorno (Monteiro *et al.*, 2018).

El mayor valor de PVA indica que la película, en su aplicación como material de empaque, será una barrera insuficiente, ya que la humedad podría penetrar en la película y provocar el daño del producto en el empaque. Se han realizado estudios sobre la adición de nanopartículas en la formación de películas de almidón y se encontró que el grado de dispersión de las nanopartículas a lo largo de la matriz polimérica puede estar relacionado con la mejora de la propiedad de barrera al vapor de agua de la biopelícula original (Monteiro *et al.*, 2018, Warsiki y Bawardi, 2018).

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.4 en donde se observa que la adición de nanopartículas de grafeno funcionalizado permitieron disminuir los valores de la permeabilidad al vapor de agua en las biopelículas. Agregar glicerol fue necesario para mejorar las propiedades mecánicas y permitió la disminución de la permeabilidad del vapor de agua, siendo la concentración óptima del plastificante de 1.5 %.

Tabla 3.4 Permeabilidad al vapor de agua de películas de almidón de maíz, yuca y papa

Almidón de Maíz	PVA (%)	Almidón de Yuca	PVA (%)	Almidón de Papa	PVA (%)
MSG	5.1233	YSG	3.9697	PSG	3.6574
MGB	4.8750	YGB	4.0156	PGB	4.7644
MGS	4.3872	YGS	3.5433	PGS	3.9842
MGA	3.9468	YGA	<b>2.9876</b>	PGA	<b>2.7246</b>

Los mejores resultados se presentan en las películas PGA y YGA con valores de 2.72 % y 2.98 % respectivamente, con una diferencia del 22.96% para almidón de papa y 24.93 % en comparación con las películas sin grafeno.

Al comparar los resultados, estos coinciden con los presentados por Monteiro *et al.* (2018) y Warsiki y Bawardi (2018) en donde indican que, la presencia predominante de amilopectina en la composición del almidón de yuca y papa hacen su estructura semicristalina y baja hidrofilia y que el factor principal para disminuir la permeabilidad es la modificación del almidón.

Esta propiedad es crítica en el desarrollo de envases para alimentos ya que una de las principales funciones de éstos es disminuir la transferencia de humedad entre el alimento y la atmósfera que lo rodea.

### **3.3.3 Solubilidad**

La solubilidad de las nanopartículas de grafeno con polímeros es un factor crucial para que los aditivos puedan cumplir su propósito. Las fuerzas de cohesión entre biopolímeros afectan las propiedades mecánicas generales de la película. Se han analizado las ventajas de la nanotecnología en los envases de alimentos comestibles y se ha llegado a la conclusión de que los nanomateriales previenen la descomposición química de los agentes activos y aumentan la solubilidad en el biopolímero (Kumar *et al.*, 2022).

Es importante reducir la solubilidad en agua para mejorar la aplicación de las películas a base de almidón como material de envasado biodegradable. En la Tabla 3.5 se muestra el porcentaje de solubilidad de las películas elaboradas con almidón de maíz, papa y yuca adicionadas con nanopartículas de grafeno funcionalizado.

Los mejores resultados se presentaron en las películas MGB (7.12%) y PGA (7.52 %), obteniendo una mejora al comparar con los resultados que presentan Datta y Halder



(2019) con valores de 40.26 % en películas de maíz y 15.64 % para películas a base de papa.

Tabla 3.5. Resultados de solubilidad en agua de películas de maíz, yuca y papa.

<b>Almidón de Maíz</b>	<b>Solubilidad (%)</b>	<b>Almidón de Yuca</b>	<b>Solubilidad (%)</b>	<b>Almidón de Papa</b>	<b>Solubilidad (%)</b>
MSG	4.34	YSG	5.98	PSG	4.22
MGB	<b>7.12</b>	YGB	11.23	PGB	8.13
MGS	13.54	YGS	12.65	PGS	13.35
MGA	13.42	YGA	8.27	PGA	<b>7.52</b>

Las películas MGS presentaron la mayor solubilidad con un 13.54 % seguido de las películas MGA con 13.42 %. Se requiere la necesidad de reducción de la solubilidad en agua para mejorar la aplicación potencial de las películas a base de almidón como material de envasado biodegradable. Estos valores obtenidos concuerdan con los resultados de FTIR, en donde se observa un incremento en la banda de  $3000\text{ cm}^{-1}$  a  $3500\text{ cm}^{-1}$ , que representa el incremento de los grupos -OH, lo que indica que presentan mayor solubilidad en agua (Basiak *et al.*, 2019).

# **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

## CONCLUSIONES

- Las propiedades fisicoquímicas de biopelículas de almidón-maltodextrina, mediante la adición de nanopartículas de grafeno modificadas químicamente, se mejoraron, comprobado mediante las pruebas de caracterización realizadas como FTIR para observar la reacción química que ocurrió entre los componentes, TGA y DSC con la finalidad de evaluar las propiedades térmicas y XRD, SEM, y pruebas mecánicas con el objetivo de identificar los cambios ocurridos en la estructura de las biopelículas.
- La evaluación con FTIR de las nanopartículas de grafeno adicionando grupos amino ( $-NH_2$ ), mostró los cambios ocurridos en la estructura al modificarla con el agente de acoplamiento (APTES en el grafeno silanizado y con  $HN_3$  en el grafeno acidificado, garantizando que la funcionalización química de las nanopartículas de grafeno se realizó correctamente al identificar los grupos funcionales en las bandas correspondientes.
- La técnica de FTIR permitió comprobar una correcta interacción entre los componentes y que se obtuvo una buena dispersión del grafeno dentro de la matriz del polímero, ya que al funcionalizar las nanopartículas se lograron mantener separadas las láminas de grafeno durante la dispersión y se crearon enlaces compatibles entre la matriz del polímero y el agente de refuerzo. Se identificó presencia de carbohidratos (almidón y maltodextrina) en un rango de  $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ , el grafeno silanizado entre  $1260-1120\text{ cm}^{-1}$  y acidificado de  $700-900\text{ cm}^{-1}$
- Mediante pruebas mecánicas se evaluaron las propiedades físicas de las películas para conocer los cambios obtenidos en la estructura, concluyendo que, la incorporación del grafeno reportó un incremento en los valores de elongación antes de la ruptura, que indican una alta capacidad de flexibilidad y

capacidad de estiramiento antes de que se rompa la película, al igual que se reportaron valores de fuerza de tensión de módulo de Young mayores en las películas con nanopartículas que indican mayor rigidez, los mejores resultados fueron en las biopelículas MGS (0.5648 MPa) y YGS (0.4926 MPa) demostrando que, las propiedades mecánicas fueron dependientes de la fuente de grafeno y del tratamiento dado.

- En las propiedades térmicas como calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico se encontró una temperatura de transición vítrea de 300 °C en cada una de las biopelículas, que coincide con las etapas de degradación que presentaron alrededor de los 150 °C y 300 °C para el grafeno y entre 300 ° y 350 °C para el almidón.
- Las biopelículas de almidón-maltodextrina reforzadas con partículas modificadas mostraron una mejora en comparación con las que no contenían grafeno, al realizar pruebas por medio de XRD en las películas de almidón de maíz y papa, ambos difractogramas mostraron una estructura más cristalina que las películas de almidón de yuca, ambos almidones siguieron el mismo patrón, con ligeras diferencias en la intensidad de los picos situados en torno a los 17°, 20° y 22° siendo menor la intensidad para el almidón de papa. Estos resultados concuerdan con el análisis de propiedades mecánicas y las pruebas de color, obteniendo una resistencia a la tracción y un módulo de Young más bajos y mayor transparencia.
- Los resultados en las pruebas de caracterización por SEM permitieron observar el alto grado de homogeneidad en la superficie de las biopelículas, lo que indica una correcta interacción con el plastificante y las nanopartículas de grafeno, llevando a una mejor restricción al paso de las moléculas de agua a través de las biopelículas, disminuyendo los valores de permeabilidad al vapor de agua.

- Al validar las biopelículas como material de empaque en productos. Se encontró una disminución en los valores de permeabilidad de PGA y YGA de 2.72 % y 2.98 % y y solubilidad de MGB (7.12%) y PGA (7.52 %), lo cual se atribuye a la adición de nanopartículas de grafeno debido al grado de dispersión de las nanopartículas agregadas al polímero, concluyendo que, los nanomateriales previenen la descomposición química de los agentes activos y mejoran las propiedades de barrera en los biopolímeros. Se obtuvieron biopelículas incoloras, brillantes y transparentes, que son características de los buenos materiales de empaque.
- De forma general, las mejores biopelículas obtenidas fueron las de MGS y YGS, ya que, presentan una buena interacción con el plastificante, una mejor formación del polímero al tener la temperatura de transición vítrea más baja, revelan un alto grado de homogeneidad estructural interna entre los componentes de las biopelículas y las mejores propiedades mecánicas.
- De acuerdo con los cambios obtenidos en la estructura, se concluye que las biopelículas son aptas para aplicarlas como recubrimiento y podrán brindar protección a los alimentos durante el tiempo de almacenamiento y transporte.

## RECOMENDACIONES

- En estudios posteriores se recomienda realizar la homogenización de las nanopartículas de grafeno por medio de baño ultrasónico, sustituyendo la disolución en el vortex que lleva mayor tiempo.
- Para una futura aplicación de las biopelículas se recomienda realizar una revisión de las normas de calidad de los materiales de empaque y envasado de alimentos, en las que se detallen las especificaciones técnicas que son requeridas y así asegurar al consumidor que los materiales cumplen con la función de proteger de la contaminación y conservar los productos durante la aplicación, el transporte, la distribución y venta de los alimentos.
- Una aportación interesante sería reducir la brecha entre las aplicaciones de las películas y los estudios relacionados sobre la salud humana y los riesgos para los ecosistemas a través de métodos de ensayo correctos, procedimientos de administración válidos, pruebas a largo plazo y suficientes datos significativos.
- Los recubrimientos comestibles a base de almidón todavía tienen limitaciones, el grafeno al ser un material que se ha investigado recientemente, desafía su aplicación a gran escala desde el efecto en el ecosistema hasta la salud humana por lo que se invita a realizar estudios adicionales al ser un gran potencial para la conservación de productos frescos.

**REFERENCIAS  
BIBLIOGRÁFICAS**

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdullah, A. H. D., Chalimah, S., Primadona, I., and Hanantyo, M. H. G. 2018. Physical and chemical properties of corn, cassava, and potato starches. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. **160**, 1-6.  
<http://dx.doi.org/10.1088/1755-1315/160/1/012003>

ASTM D2244. American Society for Testing and Materials. (2022, octubre 28). Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates. <https://www.astm.org/d2244-21.html>

ASTM D6400. American Society for Testing and Materials. (2022, diciembre 23). Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities. <https://www.astm.org/d6400-21.html>

ASTM E-96-95. American Society for Testing and Materials. (2017, Agosto 16). Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. <https://www.astm.org/standards/e96>

Anaya-Esparza, L. M., Vargas-Torres, A., Palma-Rodríguez, H. M., Castro-Mendoza, M. P., Yahia, E. M., Pérez-Larios, A., Montalvo-González, E. 2022. Effect of Mixed Oxide-Based TiO<sub>2</sub> on the Physicochemical Properties of Chitosan Films. Periodica Polytechnica Chemical Engineering. **66**(3), 422–436.  
<https://doi.org/10.3311/PPch.18953>

Aragón-Gutierrez A., Arrieta M.P., López-González M., Fernández-García M., López D. 2020. Hybrid Biocomposites Based on Poly (Lactic Acid) and Silica Aerogel for Food Packaging Applications. Materials. **13** (21), 4910.  
<https://doi.org/10.3390/ma13214910>



Arnold, A. R., y Chassaing, B. 2018. Maltodextrin, Modern Stressor of the Intestinal Environment. *Cellular and Molecular Gastroenterology and Hepatology*. **7** (2). 475-476. <https://doi:10.1016/j.jcmgh.2018.09.014>

Asgher, M., Nasir, I., Khalid, N., y Qamar, S. A. 2020. Development of biocomposites based on bacterial cellulose reinforced delignified rice husk-PVA plasticized with glycerol. *Journal of Polymer Research*, **27**(11), 347-358. <https://doi:10.1007/s10965-020-02314-y>

Atta, O. M., Manan, S., Ahmed, A. A. Q., Awad, M. F., Ul-Islam, M., Subhan, F., Yang, G. 2021. Development and Characterization of Yeast-Incorporated Antimicrobial Cellulose Biofilms for Edible Food Packaging Application. *Polymers*, **13**(14), 1-21. <https://doi:10.3390/polym13142310>

Azimpour-Shishevan F, Mohtadi-Bonab MA, Akbulut H, Rahmatinejad B. 2023. Low velocity impact behavior of twill basalt/epoxy composites modified by graphene nanoparticles. *Journal of Composite Materials*. **13** (21). <https://doi.org/10.1177/00219983231154484>

Aziz, T., Ullah, A., Fan, H., Jamil, M. I., Khan, F. U., Ullah, R., Ullah, B. 2021. Recent Progress in Silane Coupling Agent with Its Emerging Applications. *Journal of Polymers and the Environment*. **29**, 3427–3443. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02142-1>

Basiak, E., Lenart, A., Debeaufort, F. 2018. How Glycerol and Water Contents Affect the Structural and Functional Properties of Starch-Based Edible Films. *Polymers*. **10** (4), 412. <https://doi.org/10.3390/polym10040412>

Bhagabati, P., Hazarika, D. y Katiyar, V. 2018. Tailor-made ultra-crystalline, high molecular weight poly( $\epsilon$ -caprolactone) films with improved oxygen gas barrier and optical properties: a facile and scalable approach. *International Journal of Biological Macromolecules*. **124** (1), 1040-1052. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.19>

Bie, C., Yu, H., Cheng, B., Ho, W., Fan, J. y Yu, J. 2021. Design, Fabrication, and Mechanism of Nitrogen-Doped Graphene-Based Photocatalyst. *Advanced Materials*, **33** (9), 1-26. <https://doi.org/10.1002/adma.202003521>

Callister, W. D. y Rethwisch. D. G. 2022. *Materials Science & Technology*. Wiley-VCH. ISBN-13: 978-3527313952.

Cano, A., Fortunati, E., Cháfer, M., Kenny, J. M., Chiralt, A. y González-Martínez, C. 2015. Properties and ageing behaviour of pea starch films as affected by blend with poly(vinyl alcohol). *Food Hydrocolloids*, **48**, 84–93. [doi:10.1016/j.foodhyd.2015.01.008](https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.01.008)

Cao, C., Wang, Y., Zheng, S., Zhang, J., Li, W., Li, B., Yu, J. 2020. Poly (butylene adipate-co-terephthalate)/titanium dioxide/silver composite biofilms for food packaging application. *LWT*, **132**, 109874. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109874>

Cazón, P., Velazquez, G., Ramírez, J. A., Vázquez, M. 2017. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. *Food Hydrocolloids*, **68**, 136–148. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.09.00>

Chakraborty, I., N, P., Mal, S.S., Paul, U. C., Rahman, M. H., y Mazumder, N. 2022. An Insight into the Gelatinization Properties Influencing the Modified Starches Used in Food Industry: A review. *Food Bioprocess Technol.* **15**, 1195–1223. <https://doi.org/10.1007/s11947-022-02761-z>

Chausali N., Saxena J., Prasad R. 2022. Recent trends in nanotechnology applications of bio-based packaging. *Journal of Agriculture and Food Research*. **7**, 100-257. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2021.100257>.

Cheng H., Chen L., McClements, J. D., Yang, T., Zhang Z., Ren F., Miao M., Tian Y., Jin, Z. 2021. Starch-based biodegradable packaging materials: A review of their preparation, characterization and diverse applications in the food industry. *Trends in Food Science & Technology*. **114**, 70-82. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.05.017>

Cornejo-Ramírez, Y.I., Martínez-Cruz, O., Del Toro-Sánchez, C.L., Wong-Corral, F.J., Borboa-Flores, J., Cinco-Moroyoqui, F.J. 2018. The structural characteristics of starches and their functional properties. *CyTA - Journal of Food*. **16**, 1003–1017. <https://doi.org/10.1080/19476337.2018.1518343>

Cruz-Tirado, J. P., Vejarano, R., Tapia-Blácido, D. R., Barraza-Jáuregui, G., y Siche, R. 2018. Biodegradable foam tray based on starches isolated from different Peruvian species. *International Journal of Biological Macromolecules*. **125** (15). 800-807. <https://doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.12.1>

Datta, D. y Halder, G. 2019. Effect of media on degradability, physico-mechanical and optical properties of synthesized polyolefinic and PLA film in comparison with casted potato/corn starch biofilm. *Process Safety and Environmental Protection*. **124**, 39–62. <https://doi:10.1016/j.psep.2019.02.002>

De Almeida, T. H., de Almeida, D. H., Gonçalves, D., Lahr, F. A. R. 2021. Color variations in CIELAB coordinates for softwoods and hardwoods under the influence of artificial and natural weathering. *Journal of Building Engineering*, **35**, 101965. <https://doi:10.1016/j.job.2020.101965>

Dey, N., Vickram, S., Thanigaivel, S., Kamatchi, C., Subbaiya, R., Karmegam, N., Govarthan, M. 2022. Graphene materials: Armor against nosocomial infections and biofilm formation - A review. *Environmental Research*. **214** (2), 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113867>

Domene-López, D., Delgado-Marín, J. J., Martín-Gullón, I., García-Quesada, J.C., Montalbán, M.G. 2019. Comparative study on properties of starch films obtained from potato, corn and wheat using 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate as plasticizer. *International Journal of Biological Macromolecules*. **135**, 845-854. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.004>

Epp, J. 2016. X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, 81–124. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100040-3.00004-3>

Espitia, P. J. y Otoni, C. G. 2018. Nanotechnology and Edible Films for Food Packaging Applications. Springer. **01**, 125-145. [https://doi.org/10.1007/978-981-13-1909-9\\_6](https://doi.org/10.1007/978-981-13-1909-9_6)

Fakhouri, F. M., Martelli, S. M., Caon, T., Velasco, J. I. y Mei, L. H. I. 2015. Edible films and coatings based on starch/gelatin: Film properties and effect of coatings on quality of refrigerated Red Crimson grapes. *Postharvest Biology and Technology*. **109**, 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2015.05>

Farías-Cepeda, F., Flores-Oyervides, J. D., Rosales-Marines, L., Sáenz-Galindo, A., López-López, L. I. 2017. Grafeno, el material del futuro Síntesis y propiedades. *Ciencia Cierta*. **50**, 1-7. ISSN: 2683-1848

Fatihah, N. Tajul A., Azira, N., Zulkipli, N., Yusof, N., Ismail, A., Aziz, F., Norharyati, W., Salleh, W., Jaafar, J., Md. N., Nik A. H., Nordin, M., Sazali, N. 2019. Preparation

and Characterization of APTES-functionalized Graphene Oxide for CO<sub>2</sub> Adsorption. **61** (2), 297-305. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.10612.30085>

García-Guzmán, L.; Cabrera-Barjas, G.; Soria-Hernández, C.G.; Castaño, J.; Guadarrama-Lezama, A.Y.; Rodríguez Llamazares, S. 2022. Progress in Starch-Based Materials for Food Packaging Applications. *Polysaccharides*. **3**, 136–177. <https://doi.org/10.3390/polysaccharides3010007>

García-Ramón, J. A., Carmona-García, R., Valera-Zaragoza, M., Aparicio-Saguilán, A., Bello-Pérez, L. A., Aguirre-Cruz, A. y Alvarez-Ramirez, J. 2021. Morphological, barrier, and mechanical properties of banana starch films reinforced with cellulose nanoparticles from plantain rachis. *International Journal of Biological Macromolecules*. **187**, 35-42. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.112>

Guo, B., Wang, Y., Pang, M., Wu, J., Hu, X., Huang, Z., Wang, H., Xu, S., Luo, S., Liu, C. 2020. Annealing treatment of amylose and amylopectin extracted from rice starch. *Int. J. Biol. Macromol.* **164**, 3496–3500. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.245>

Hatami, K., Saki, K. y Majidipour, M. 2023. A review: studying the effect of Graphene nanoparticles on mechanical, physical and thermal properties of polylactic acid polymer. *Royal Society of Chemistry Advances*. **13**. 3976-4006. <https://doi.org/10.1039/D2RA07011A>

He, X., Deng, H., Hwang, H. 2018. The current application of nanotechnology in food and agriculture. *Journal of Food and Drug Analysis*. **27** (1), 1-21. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2018.12.002>

Ivanič, F., Joheć-Mošková, D., Janigová, I., Chodák, I. 2017. Physical properties of starch plasticized by a mixture of plasticizers. *European Polymer Journal*, **93**, 843–849. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.04.006>

Kadam, S., Methwani, K., Kaushik K. S. 2022. Biofilms with a Dash of Color: A Hands-On Activity for School Students to Build a Biofilm Model and Use It to Understand Antibiotic Tolerance in Biofilms. *Journal of Microbiology & Biology Education*. **3** (2). 688-692. <https://doi.org/10.1128/jmbe.00099-22>

Kanematsu, H., Nakagawa, R., Sano, K., Barry, D. M., Ogawa, A., Hirai, N., Kogo, T., Kuroda, D., Wada, N., Lee, S-H., Mizunoe, Y. 2019. Graphene Dispersed Silane Compound Used as a Coating to Sense Immunity from Biofilm Formation. *Medical Devices and Sensors*. **2**, 3-4. <https://doi.org/10.1002/mds3.10043>

Kanematsu, H., Shindo, K., Barry, D. M., Hirai, N., Ogawa, A., Kuroda, D., Kogo, T., Ikegai, H. y Mizunoe, Y. 2018. Electrochemical Responses of Graphene with Biofilm Formation on Various Metallic Substrates By Using Laboratory Biofilm Reactors. *The Electrochemical Society*. **01**(6), 668-668. <http://dx.doi.org/10.1149/08513.0491ecst>

Kargarzadeh, H., Johar, N., Ahmad, I. 2017. Starch biocomposite film reinforced by multiscale rice husk fiber. *Composites Science and Technology*, **151**, 147-155. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.08.018>

Kaufmann, E. N. 2003. *Characterization of Materials*. New Jersey: John Wiley & Sons. ISBN: 0-471-26882-8

Kumar, L., Ramakanth, D., Akhila, K. y Gaikwad, K. 2022. Edible films and coatings for food packaging applications: a review. *Environmental Chemistry Letters*. **20**, 875–900. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01339-z>

Kuswandi, B., Moradi, M. 2018. Improvement of Food Packaging Based on Functional Nanomaterial. *Nanotechnology: Applications in Energy, Drug and Food*. **15**, 309–344. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-99602-8\\_16](https://doi.org/10.1007/978-3-319-99602-8_16)

Lescano, M., Vásquez, N., Tarrillo, S., Velásquez-Barreto, F. F. 2021. Development and Optimization of Biofilms Made from Potato or Arracacha Starch. *Starch Journal*. **73**, 2100075. <http://dx.doi.org/10.1002/star.202100075>

Li, S., Zhou, W., Hu, Y., Huang, C., Gao, Q., Chen, Y. 2022. Preparation of graphene-starch composite film and application in sensor materials. **207**, 365-373. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.03.028>

Li, Z., Zhang, Z., Liu, S. *et al.* 2023. The preparation and study of functionalized graphene oxide/self-healing waterborne polyurethane composites. *Journal of Coatings Technology and Research*. **20**, 1121–1132. <https://doi.org/10.1007/s11998-022-00732-9>

Liu, D., Zhao, P., Chen, J., Yan, Y. y Wu, Z. 2022. Recent Advances and Applications in Starch for Intelligent Active Food Packaging: A Review. *Foods*. **11** (18), 28-79. <https://doi.org/10.3390/foods11182879>

Liu, J., Liu, S., Wu, Q., Gu, Y., Kan, J. y Jin, C. 2017. Effect of protocatechuic acid incorporation on the physical, mechanical, structural and antioxidant properties of chitosan film. *Food Hydrocolloids*, **73**, 90–100. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.06.035>

Liu, T., Wei, H., Zhou, A., Zou, D., Jian, H. 2020. Multiscale investigation on tensile properties of ultra-high performance concrete with silane coupling agent modified steel fibers. *Cement and Concrete Composites*. **11**, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103638>

López M., B. E., Carvajal de P., L. M., Millan C., L. de J. 2009. Establishing of the conditions of the blend of pulp with banana (*Musa paradisiaca* L.) to submit spray dryng. *Vitae*, 16 (3), 287–296. <https://doi.org/10.17533/udea.vitae.2797>

Lv, C., Tian, H., Zhang, X. y Xiang, A. 2018. LF-NMR analysis of the water mobility, state and distribution in sorbitol plasticized polyvinyl alcohol films. *Polymer Testing*, **70**, 67–72. <https://doi:10.1016/j.polymertesting.2018>

Ly, B. C. K., Dyer, E. B., Feig, J. L., Chien, A. L. y Del Bino, S. 2020. Research Techniques Made Simple: Cutaneous Colorimetry: A Reliable Technique for Objective Skin Color Measurement. *Journal of Investigative Dermatology*, **140** (1), pp. 3–12. <https://doi:10.1016/j.jid.2019.11.003>

Magri, G., Franzé, S., Musazzi, U. M., Selmin, F., Cilurzo, F. 2019. Maltodextrins as drying auxiliary agent for the preparation of easily resuspendable nanoparticles. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. **50**, 181-187. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.01.019>

Mallakpour, S., Fariba, S., Hussain, C. M. 2020. A journey to the world of fascinating ZnO nanocomposites made of chitosan, starch, cellulose, and other biopolymers: Progress in recent achievements in eco-friendly food packaging, biomedical, and water remediation technologies. *International Journal of Biological Macromolecules*. **170**, 701-716. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.163>

Marichelvam, M., Jawaid, M., Asim, M. 2019. Corn and rice starch-based bio-plastics as alternative packaging materials. *Fibers*. **7**, 32. <https://doi.org/10.3390/fib7040032>

Martelli-Tosi, M., Masson, M. M., Silva, N. C., Esposto, B. S., Barros, T. T., Assis, O. B. G., Tapia-Blácido, D. R. 2018. Soybean straw nanocellulose produced by



enzymatic or acid treatment as a reinforcing filler in soy protein isolate films. *Carbohydrate Polymers*, **198**, 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.053>

Martínez, H. N. 2017. Modificación química de nanopartículas de dióxido de titanio para mejorar las propiedades de las películas de quitosano-almidón. Tesis de Maestría. Orizaba: Instituto Tecnológico de Orizaba.

Medina-Jaramillo, C., Ochoa-Yepes, O., Bernal, C. y Famá, L. 2017. Active and smart biodegradable packaging based on starch and natural extracts. *Carbohydrate Polymers*. **176**, 187–194. doi:10.1016/j.carbpol.2017.08.079

Miller, K., Reichert, C.L., Schmid, M., Loeffler, M. 2022. Physical, Chemical and Biochemical Modification Approaches of Potato (Peel) Constituents for Bio-Based Food Packaging Concepts: A Review. *Foods*. **11**, 2927. <https://doi.org/10.3390/foods11182927>

Monteiro, M. K. S., Oliveira, V. R. L., Santos, F. K. G., Barros Neto, E. L., Leite, R. H. L., Aroucha, E. M. M., ... Silva, K. N. O. 2018. Incorporation of bentonite clay in cassava starch films for the reduction of water vapor permeability. *Food Research International*. **105**, 637–644. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.11.030>

Mu, M., Karthik, P, Chen, J., Holmes, M., Ettelaie, R. 2021. Effect of amylose and amylopectin content on the colloidal behaviour of emulsions stabilised by OSA-Modified starch. *Food Hydrocolloids*. **111**, 106-363. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106363>

Mukurubira, A. R., Mellem, J. M., Amonsou, E. O. 2017. Effects of amadumbe starch nanocrystals on the physicochemical properties of starch biocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, **165**, 142-148. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.041>

Muscat, D., Adhikari, R., McKnight, S., Guo, Q., Adhikari, B. 2013. The physicochemical characteristics and hydrophobicity of high amylose starch–glycerol films in the presence of three natural waxes. *Journal of Food Engineering*. **119** (2), 205–219. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.05.033>

Nawab A., Alam F., Haq M.A., Lutfi Z., Hasnain A. 2017. Mango kernel starch-gum composite films: Physical, mechanical and barrier properties. *International Journal of Biological Macromolecules*. **98**, 869–876. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.02.054>

Nawaz, H., Waheed, R., Nawaz, M. y Shahwar, D. 2020. Physical and Chemical Modifications in Starch Structure and Reactivity. *Chemical Properties of Starch*. **10** (57). 13. <https://doi:10.5772/intechopen.88870>

NMX-E-288-NYCE-2022. Industria del plástico-plásticos oxo biodegradables-especificaciones y métodos de prueba. (2020, agosto 1). Norma Mexicana. Diario Oficial de la Federación.

Onyeaka, H., Obileke, K., Makaka, G., Nwokolo, N. 2022. Current Research and Applications of Starch Based Biodegradable Films for Food Packaging. *Polymers*. **14**, 11-26. <https://doi.org/10.3390/polym14061126>

Paixão, L. C., Lopes, I. A., Barros Filho, A. K. D. y Santana, A. A. 2019. Alginate biofilms plasticized with hydrophilic and hydrophobic plasticizers for application in food packaging. *Journal of Applied Polymer Science*, **136** (48). 48263. [doi:10.1002/app.48263](https://doi.org/10.1002/app.48263)

Phanwipa, W., Nathdanai, H. 2020. Characterization of starch, agar and maltodextrin blends for controlled dissolution of edible films. *International Journal of Biological Macromolecules*. **156**, 80-93. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.056>

Primožič M, Knez Ž, Leitgeb M. 2021. (Bio)Nanotechnology in Food Science—Food Packaging. *Nanomaterials*. **11** (2), 292. <https://doi.org/10.3390/nano11020292>

Puscaselu, R., Gutt, G., Amariei, S. 2019. Biopolymer-Based Films Enriched with *Stevia rebaudiana* Used for the Development of Edible and Soluble Packaging. *Coatings*, **9** (6), 360. <https://doi.org/10.3390/coatings9060360>

Rashwan, M., Alkoaik, F., Abdel-Razzak, H., Ibrahim, M., Fulleros, R., Shady, M., Abdel-Ghany, A. 2020. Evaluation of tomato waste compost stability and maturity using CIELAB color indicator. *Journal of Plant Nutrition*. **43** (10), 1427-1437. <https://doi.org/10.1080/01904167.2020.1739301>

Rodrigues, J. A., Lima, M., Barros, D. S., Cruz, J., Leal, C. M., Brandão, E., Vasconcelos, S., Santos, A. 2020. Characterization and Evaluation of Filmogenic, Polymeric, and Biofilm Suspension Properties of Cassava Starch Base (*Manihot esculenta* Crantz) Plasticized with Polyols. *Brazilian Journal of Development*. **6** (7), 50147-50442. <http://dx.doi.org/10.34117/bjdv6n7-626>

Rodríguez, M. A., Rubio, J., Rubio, F., Liso, M. J. y Oteo, J. L. 2001. Reacción del  $\gamma$ -aminopropiltriethoxisilano ( $\gamma$ -APS) con partículas de pizarra. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. **40** (2), 101-10. <http://dx.doi.org/10.3989/cyv.2001.v40.i2.1070>

Salueña, B. H., Gamasa, C. S., Rubial, J. M. D. y Odriozola, C. A. 2019. CIELAB color paths during meat shelf life. *Meat Science*, **157**. 1-8. <http://doi:10.1016/j.meatsci.2019.107889>

Santana, J. S., de Carvalho Costa, É. K., Rodrigues, P. R., Correia, P. R. C., Cruz, R. S. y Druzian, J. I. 2018. Morphological, barrier, and mechanical properties of cassava starch films reinforced with cellulose and starch nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*, **136** (4), 1-10. <http://doi:10.1002/app.47001>

Senthil Murugan, S. 2020. Mechanical Properties of Materials: Definition, Testing and Application. *International Journal of Modern Studies in Mechanical Engineering (IJMSME)*. **6** (2), 28-38. <http://doi.org/10.20431/2454-9711.0602003>

Sethi, S., Choudhary, P., Nath, P., Chauhan, O.P. 2022. Starch Gelatinization and Modification. In: Chauhan, O.P. (eds) *Advances in Food Chemistry*. Springer. **2**, 65-116.. [https://doi.org/10.1007/978-981-19-4796-4\\_3](https://doi.org/10.1007/978-981-19-4796-4_3)

Shi, L., Zhong, L., Zhang, B., Fu, X., Huang, Q. 2020. Encapsulation and release characteristics of ethylene gas from V<sub>6</sub>- and V<sub>7</sub>-type crystalline starches. *International Journal of Biological Macromolecules*. **156**, 10-17. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.240>

Shin, Y., Song, S.-J., Hong, S., Jeong, S., Chrzanowski, W., Lee, J.-C., y Han, D.-W. 2017. Multifaceted Biomedical Applications of Functional Graphene Nanomaterials to Coated Substrates, Patterned Arrays and Hybrid Scaffolds. *Nanomaterials*, **7**(11), 369. <https://doi:10.3390/nano7110369>

Skoda, M., Dudek, I., Jarosz, A., Szukiewicz, D. 2014. Graphene: One Material, Many Possibilities—Application Difficulties in Biological Systems. *Journal of Nanomaterials*. **7**, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2014/890246>

Surender, K. S.; Dalip, S. V.; Latif, U. K.; Shalendra, K.; Sher, B. K. 2018. *Handbook of Materials Characterization*. Springer. ISBN 978-3-319-92954-5

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>

Vallejo-Montesinos, J., Gámez-Cordero, J., Zarraga, R., Pérez Pérez, M. C., Gonzalez-Calderon, J. A. 2019. Influence of the thermal modification of titanium dioxide nanoparticles TiO<sub>2</sub> under efficiency of silver nanodots deposition and its thermal under the properties of starch–chitosan (SC) films. *Polymer Bulletin*. **77**, 107–133. <https://doi.org/10.1007/s00289-019-02740-z>

Wang, G., Li, G., Huan, Y., Hao, C., Chen, W. 2020. Acrylic acid functionalized graphene oxide: high-efficient removal of cationic dyes from wastewater and exploration on adsorption mechanism. *Chemosphere*, **261**, 112-125. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127736>

Wang, L., Jiang, X., Wang, C., Huang, Y., Meng, Y., Shao, J. 2019. Titanium dioxide grafted with silane coupling agents and its use in blue light curing ink. *Coloration Technology*. **36** (1), 15-22. <https://doi.org/10.1111/cote.12434>

Warsiki, E., y Bawardi, J. T. 2018. Assessing mechanical properties and antimicrobial activity of zinc oxide-starch biofilm. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, **209**, 2-6. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/209/1/012003>

Wongphan, P., Harnkarnsujarit, N. 2020. Characterization of starch, agar and maltodextrin blends for controlled dissolution of edible films. *International Journal of Biological Macromolecules*. **156**, 80-93. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.056>

Xu, B., Xia, J., Ma, R., Wang, J., Chen, X., Chang, H., Zhang, L. 2019. Investigation on True Stress-Strain Curves of Flat and Corner Regions of Cold-Formed Section Using 3D Digital Image Correlation Method. *Advances in Civil Engineering*, **12**, 1–18. <https://doi.org/10.1155/2019/3138176>

Yang L. 2008. *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. Wiley, Hong Kong. ISBN: 978-3-527-33463-6

Yu, Z., Rao, G., Wei, Y., Yu, J., Wu, S., Fang, Y. 2019. Preparation, characterization, and antibacterial properties of biofilms comprising chitosan and  $\epsilon$ -polylysine. *International Journal of Biological Macromolecules*. **141**, 545-552. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.09.035>

Zabihi, O., Khayyam, H., Fox, B. L. y Naebe, M. 2015. Enhanced thermal stability and lifetime of epoxy nanocomposites using covalently functionalized clay: experimental and modelling. *New Journal of Chemistry*. **39**(3), 2269–2278. <https://doi.org/10.1039/c4nj01768d>

Zambrano-Arévalo, A. M., Castellar, G. C., Vallejo-Lozada, W., Piñeres-Ariza, I., Valencia-Ríos, J. S. y Cely-Bautista, M. M. 2017. Conceptual approach to thermal analysis and its main applications/Aproximación conceptual al análisis térmico y sus principales aplicaciones. *Prospectiva*, **15**(2), 117-125. <https://doi.org/10.15665/rp.v15i2.1166>

Zhang, B., Xie, F., Shamshina, J. L., Rogers, R. D., McNally, T., Wang, D. K., Halley, P. J., Truss, R. W., Zhao, S., Chen, L. 2017. Facile Preparation of Starch-Based Electroconductive Films with Ionic Liquid. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. **5**(6), 5457–5467. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00788>

Zhao, J., Milanova, M., Warmoeskerken, M. M. C. G., Dutschk, V. 2012. Surface modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with silane coupling agents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **413**, 273–279.

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.11.033> 10.1016

Zhao, L., Yang, S.-T., Feng, S., Ma, Q., Peng, X., Wu, D. 2017. Preparation and Application of Carboxylated Graphene Oxide Sponge in Dye Removal. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **14** (11), 1301.

<https://doi.org/10.3390/ijerph14111301>

Zhao, X., Hofvander, P., Andersson, M., Andersson, R. 2022. Internal structure and thermal properties of potato starches varying widely in amylose content. *Food Hydrocolloids*. **135**, 108-148. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.108148>