



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

CAMPUS CALKINÍ

**MODIFICACIÓN QUÍMICA DE ALMIDÓN DE *MELICOCUS
BIJUGATUS* JACQ Y ACEITE DE AGUACATE PARA SU POSIBLE
USO EN LA COMPATIBILIZACIÓN DE PELÍCULAS DE
PLA/ALMIDÓN**

TESIS

Que presenta:

KARLA PAOLA HUCHIN PUC.

Como requisito para obtener el grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

Director de tesis:

DR. EMILIO PÉREZ PACHECO

Co-Director de tesis:

DR. MARIO ADRIÁN DE ATOCHA DZUL CERVANTES

Calkiní, Campeche, México
2023





Instituto Tecnológico Superior de Calkiní, en el Estado de Campeche

Calkiní, Campeche a 18 de mayo de 2023.

El Comité de tesis del candidato (a) a grado de maestro: Karla Paola Huchin Puc, constituido por CC. *Emilio Pérez Pacheco*, co-director *Mario Adrián de Atocha Dzul Cervantes*, tutor externo; *Yamile Pérez Padilla* y tutor interno; *Jorge Carlos Canto Pinto*, habiéndose reunido con el fin de evaluar el contenido teórico-metodológico y de verificar la estructura y formato de la tesis titulada: **MODIFICACIÓN QUÍMICA DE ALMIDÓN DE *MELICOCCLUS BIJUGATUS* JACQ Y ACEITE DE AGUACATE PARA SU POSIBLE USO EN LA COMPATIBILIZACIÓN DE PELÍCULAS DE PLA/ALMIDÓN**, que presenta como requisito para obtener el grado de Maestro (a) en CIENCIAS DE LA INGENIERÍA, según lo establece el Capítulo 2, inciso 2.15.5, de los Lineamientos para la Operación de los Estudios de Posgrado del Tecnológico Nacional de México, dictaminaron su aprobación para que pueda ser presentada en el examen de grado correspondiente.

ATENTAMENTE


Dr. Emilio Pérez Pacheco

NOMBRE

DIRECTOR DE TESIS


Dr. Mario Adrián de Atocha Dzul Cervantes

NOMBRE

CO-DIRECTOR DE TESIS


Dra. Yamile Pérez Padilla

NOMBRE

TUTOR


Dr. Jorge Carlos Canto Pinto

NOMBRE

TUTOR

Av. Ah Canul s/n por Carretera Federal - C. P. 24900 - Calkiní, Campeche

www.itescam.edu.mx - Tel. (981) 8292042 Fax. (981) 8167701

CPI-FO-05-07
Carta de liberación de tesis
Vigente desde: Enero 2023

OFICIO DE AUTORIZACIÓN IMPRESIÓN DE TESIS

EDUCACIÓN



Calkiní



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico Superior
Departamento de Posgrado e Investigación

Calkiní, Campeche a 19 de Mayo de 2023

ASUNTO: Autorización de impresión de tesis

DR. DANY ALEJANDRO DZIB CAUICH
DIRECTOR ACADÉMICO
PRESENTE

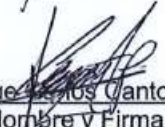
Por medio del presente, nos permitimos informar, que el comité tutorial ha concluido con la revisión de la tesis " MODIFICACIÓN QUIMICA DE ALMIDÓN DE MELIOCCUS BIJUGATUS JACQ Y ACEITE DE AGUACATE PARA SU POSIBLE USO EN LA COMPATIBILIZACIÓN DE PELICULAS DE PLA/ALMIDÓN" desarrollada por el estudiante Ka rl a Pa ola Huchin Puc, con matrícula G21137576 de la Maestría en Ciencias de la Ingeniería de la Línea de Generación y Aplicación del Conocimiento Bioprocesos y Alimentos; y autorizamos la impresión de la misma, para que el estudiante continúe con el trámite de titulación.

Sin más por el momento, nos despedimos quedando a sus órdenes para cualquier comentario o aclaración.

ATENTAMENTE


Dr. Emilio Pérez Pácheo
Nombre y Firma
Director de Tesis


Dr. Mario Adrián de Atocha Dzul Cervantes
Nombre y Firma
Co-director de Tesis


Dr. Jorge Carlos Canto Pinto
Nombre y Firma
Miembro comité tutorial interno


Dra. Yamile Pérez Padilla
Nombre y Firma
Miembro comité tutorial externo


INSTITUTO TECNOLÓGICO SUPERIOR DE
CALKINÍ, EN EL ESTADO DE CAMPECHE
"DEPARTAMENTO DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN"

Vo. Bo.


Dr. Luis Alfonso Can Herrera

Jefe de Departamento de Posgrado e Investigación

CLAVE: 04MSU013P
CALKINÍ, CAMPECHE, MÉXICO
ITESCAM PLÁTICO

Av. Ah Canul S/N por Carretera Federal. Calkiní, Campeche, C.P. 24900
Tel: 996813 4870 Ext. 1004. e-mail: coordinacion.posgrado@itescam.edu.mx |
itescam.edu.mx





RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis titulado:

“MODIFICACIÓN QUÍMICA DE ALMIDÓN DE MELICOCOCCUS BIJUGATUS JACQ Y ACEITE DE AGUACATE PARA SU POSIBLE USO EN LA COMPATIBILIZACIÓN DE PELÍCULAS DE PLA/ALMIDÓN”

Del programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería fue llevado a cabo por KARLA PAOLA HUCHIN PUC y se realizó en las instalaciones del Instituto Tecnológico Superior de Calkiní, bajo la Dirección del **DR. EMILIO PÉREZ PACHECO** y bajo la co-dirección del **DR. MARIO ADRIÁN DE ATOCHA DZUL CERVANTES**.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®
Sabiduría, Fortaleza de Nuestra Cultura®

MTRO. RODOLFO ENRIQUE CARDOZO RIVERO
DIRECTOR GENERAL



INSTITUTO TECNOLÓGICO SUPERIOR DE
CALKINÍ, EN EL ESTADO DE CAMPECHE

“DIRECCIÓN GENERAL”

CLAVE: 44MS00013P
CALKINÍ, CAMPECHE, MÉXICO





Instituto Tecnológico Superior de Calkiní, en el Estado de Campeche

Calkiní, Campeche a 01 de Junio de 2023

DECLARACION DE PROPIEDAD

C. **Karla Paola Huchin Puc** con matricula G21137576 declaro que la investigacion de nombre: "MODIFICACIÓN QUÍMICA DE ALMIDÓN DE MELIOCCUS BIJUGATUS JACQ Y ACEITE DE AGUACATE PARA SU POSIBLE USO EN LA COMPATIBILIZACIÓN DE PELÍCULAS DE PLA/ALMIDÓN" se ha desarrollado de manera integra y respetuosa, respetando derechos intelectuales. Con base a la Ley Federal de Derechos de Autor y la Ley de Propiedad Industrial, esta investigacion asi como los productos intelectuales y/o tecnologicos, le pertenece patrimonialmente al Instituto Tecnologico Superior de Calkini en el Estado de Campeche.

Karla Paola Huchin Puc



Instituto Tecnológico Superior de Calkiní, en el Estado de Campeche

Calkiní, Campeche a 22 de mayo de 2023

Asunto: Carta de liberación de plagio

KARLA PAOLA HUCHIN PUC
PRESENTE

Por este conducto me permito informarle que con base a los resultados obtenidos por el software institucional (*turnitin - similarity*) es posible afirmar que el porcentaje de similitud de la tesis fue del 14%, lo cual es menor al máximo permitido por el consejo académico. La tesis analizada corresponde a la estudiante KARLA PAOLA HUCHIN PUC con número de matrícula G21137576 perteneciente al Programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería, cuyo título de tesis es **MODIFICACIÓN QUÍMICA DE ALMIDÓN DE MELICOCCLUS BIJUGATUS JACQ Y ACEITE DE AGUACATE PARA SU POSIBLE USO EN LA COMPATIBILIZACIÓN DE PELÍCULAS DE PLA/ALMIDÓN**, el cual es dirigido por el DR. EMILIO PEREZ PACHECO.

Con base a lo descrito anteriormente, se establece la tesis como LIBERADA DE PLAGIO. Sin otro particular, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.



INSTITUTO TECNOLÓGICO SUPERIOR DE
CALKINÍ, EN EL ESTADO DE CAMPECHE

**"DEPARTAMENTO DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN"**

CLAVE: 04MSU0013P
CALKINÍ, CAMPECHE, MEXICO

ATENTAMENTE

DR. LUIS ALFONSO CAN HERRERA
JEFE DE DEPARTAMENTO DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios, por su inmensurable amor, por darme salud y permitirme concluir este trabajo de investigación.

A mi pequeño y hermoso bebé, Ricardito por ser mi motor y motivación para seguir adelante en la vida.

A mi amado Augusto Ricardo Fernández Méndez por amarme, cuidarme, apoyarme en todo momento, motivarme y sobre todo por ser el mejor esposo del mundo y formar a mi lado un gran equipo.

A mis padres Olga Lidia Puc Pacheco y Felipe de Jesús Huchín Ucan por su gran amor, apoyo incondicional para seguir adelante, por sus palabras de aliento y por forjarme a ser la persona que soy en la actualidad.

A mis hermanos Daniel Huchín Puc, Diana Laura Huchín Puc y Miguel Ángel Huchín Puc por su cariño y apoyo que siempre me han brindado.

A mis suegros por brindarme su ayuda cuando lo necesitaba.

A mi director de tesis, Dr. Emilio Pérez Pacheco por dedicar su tiempo a la revisión de este trabajo y por sus valiosas aportaciones que sin duda enriquecieron esta tesis profesional, pero en especial agradezco su comprensión, paciencia, confianza y motivación.

Al Dr. Mario Adrián de Atocha Dzul Cervantes por su amistad, sus buenos consejos, asesorías, recomendaciones y sus valiosas aportaciones a este trabajo de investigación.

Al Dr. Jorge Carlos Canto Pinto por su amistad, sus consejos, motivación y recomendaciones en la realización de este trabajo de investigación.

A la Dra. Yamile Pérez Padilla por su apoyo y sugerencias en la realización de esta tesis.

Al Dr. Yasser Alejandro Chim Chi por su amistad y completo apoyo en la realización de esta tesis.

Al Dr. Raciél Estrada León por su amistad y recomendaciones que sin duda alguna enriquecieron este documento.

Al Ing. Julio Ek por su amistad y apoyo en la parte experimental de este trabajo de investigación.

Al Instituto Tecnológico Superior de Calkiní en el Estado de Campeche (ITESCAM) por aceptarme en el programa de maestría en Ciencias de la ingeniería y brindarme sus instalaciones para realizar el trabajo metodológico del presente documento.

A la Fundación Pablo García por apoyarme financieramente durante la maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo financiero brindado durante el último año de la maestría.

A todos mis maestros que durante la maestría me ofrecieron su conocimiento y amistad necesarios para ser un maestro en ciencias de la ingeniería.

ÍNDICE

RESUMEN	vii
ABSTRACT	ix
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I	3
ANTECEDENTES	3
1.1 BIOPOLIMEROS.....	3
1.2 ALMIDÓN.....	4
1.3 ALMIDON DE SEMILLA DE HUAYA (<i>Melicoccus bijugatus Jacq</i>).	6
1.4 ÁCIDO POLILÁCTICO	8
1.5 MATERIALES COMPUESTOS	10
1.6 COMPATIBILIZACIÓN DE MEZCLAS DE PLA Y ALMIDÓN.....	10
1.7 ACEITES VEGETALES	14
1.7.1 EPOXIDACIÓN DE ACEITES VEGETALES	15
1.7.2 USO DE ACEITES VEGETALES EN PELÍCULAS DE PLA/ALMIDÓN	16
1.7.3 ACEITE DE AGUACATE	19
JUSTIFICACIÓN	21
HIPÓTESIS	22
OBJETIVOS	23
CAPITULO II	24
MATERIALES Y MÉTODOS.....	24
2.1. MATERIALES	24
2.1.1. HARINA DE HUAYA	24
2.1.2. ALMIDÓN DE MAÍZ.....	24
2.1.3. ALMIDÓN INJERTADO CON DIISOCIANATO DE HEXAMETILENO	24
2.1.4. EPOXIDACIÓN ACEITE DE AGUACATE.....	25
2.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	25
2.2.1. OBTENCIÓN DE ALMIDÓN NATIVO DE HUAYA	25
2.2.2. SÍNTESIS DEL ALMIDÓN INJERTADO CON DIISOCIANATO DE HEXAMETILENO.....	26
2.2.3 EPOXIDACIÓN DE ACEITE DE AGUACATE	27
2.2.4 MICROGRAFÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	28

2.2.5 TAMAÑO DE PARTÍCULA	28
2.2.6 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	29
2.2.7. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	29
CAPITULO III	30
RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	30
3.1 RENDIMIENTO EXTRACCIÓN ALMIDÓN	30
3.2 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	31
3.3 TAMAÑO DE PARTÍCULA	31
3.4 ANÁLISIS FTIR DE ALMIDÓN NATIVO Y MODIFICADO	33
3.5 ANÁLISIS DE FTIR DE ACEITE DE AGUACATE EPOXIDADO Y SIN EPOXIDAR	36
3.6 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) DE ALMIDÓN NATIVO Y MODIFICADO	40
3.7 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO ACEITE DE AGUCATE EPOXIDADO Y SIN EPOXIDAR.....	44
CAPITULO IV	47
CONCLUSIONES	47
BIBLIOGRAFÍA.....	48

LISTADO DE ABREVIATURA

Abreviatura	Nombre
AE	Aceite de aguacate epoxidado
AG	Aceite de aguacate
AMH	Almidón injertado con hexametil diisocianato
AMM	Almidón modificado de maíz
ANH	Almidón nativo huaya
ANM	Almidón nativo de maíz
DCP	Dicumil peróxido
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
FTIR	Espectroscopia infrarrojo por transformada de fourier
HDI	Hexametil diisocianato
MA	Ácido maléico
PET	Polietileno tereftalato
PHA	Polihidroxialcanoatos
PLA	Ácido poliláctico
PO	Película optima
PS	Poliestireno
PSM	Película sin modificar
SEM	Microscopia electrónica de barrido

TPS	Almidón termoplástico
UCR	Unidad constitucional repetitiva o unidad monomérica
X_c	Grado de cristalinidad

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura de la molécula de amilosa (Meneses et al., 2007).....	5
Figura 1.2 Estructura de la molécula de amilopectina (Meneses et al., 2007).	6
Figura 1.3 Semilla de Huaya (Moo-Huchin et al., 2020).	7
Figura 1.4 A) Micrografía de almidón nativo de huaya. B) Tamaño promedio de gránulos de huaya (Moo-Huchin et al., 2020).	8
Figura 1.5 Estructura química del PLA (Sierra & Soberanis).....	9
Figura 1.6 A) Mezcla TPS/PLA sin modificación. B) Mezcla TPS/PLA con modificación (Huneault & Li, 2007).	12
Figura 1.7 Reacción química de PLLA, MA y almidón (Hwang et al., 2013).	13
Figura 1.8 Micrografía electrónica de barrido de mezcla de PLA/TPS usando una combinación de PDI y CA (Karagoz & Ozkoc, 2013).....	14
Figura 1.9. Esquema de reacción entre el PLA, aceite de ricino y almidón de maíz injertado con HDI (Xiong, Yang, et al., 2013).	17
Figura 1.10 Esquema de reacción entre PLA, aceite de soya epoxidado y almidón de maíz injertado con anhídrido maléico (Xiong, Yang, et al., 2013).	18
Figura 1.11 Micrografías A) Mezcla con compuestos sin modificar B) Mezcla con compuestos modificados (Camas & Gonzalez, 2015).	19
Figura 2.1 Fotografía del proceso de la modificación química del almidón.....	27
Figura 2.2 Separación de las fases después de la reacción de epoxidación.	28
Figura 3.1 Aspecto físico del almidón de huaya.	31
Figura 3.2 Micrografías electrónicas de barrido de A) Almidón nativo de huaya. C) Almidón modificado de huaya. Tamaño de partícula de B) ANH. D) AMH	31
Figura 3.3 Micrografías electrónicas de barrido de A) Almidón nativo de maíz. C) Almidón modificado de maíz. Tamaño de partícula de B) ANM D) AMM	32
Figura 3.4 a) Espectros de FTIR del almidón nativo y modificado de huaya. b) Espectros de FTIR del almidón nativo y modificado de maíz.	35

Figura 3.5 Esquema de la posible reacción de injerto del HDI al almidón nativo.....	36
Figura 3.6 Espectros de infrarrojo del aceite de aguacate epoxidado (AE) y sin epoxidar (AG).....	37
Figura 3.7 Esquema de la posible reacción de epoxidación del aceite vegetal (Janković et al., 2017; Sinadinović-Fišer et al., 2012; Goud et al., 2007).	38
Figura 3.8 Posible esquema de reacción química entre el PLA/Almidón de huaya injertado con HDI y aceite de aguacate epoxidado.....	39
Figura 3.9 Termogramas de TGA. A) Almidón nativo de huaya B) Almidón nativo de maíz.	40
Figura 3.10 Termogramas de TGA. A) Almidón modificado de huaya B) Almidón modificado de maíz.....	42
Figura 3.11 Análisis termogravimétrico de A) Aceite de aguacate sin epoxidar B) Aceite de aguacate epoxidado.....	45

RESUMEN

La búsqueda para desarrollar empaques para alimentos de fuentes no convencionales para aprovechar los recursos regionales y conferirles valor agregado resulta de gran interés científico y comercial. Los compuestos biodegradables de almidón y ácido poliláctico (PLA), representan una alternativa para sustituir a los materiales convencionalmente usados en el desarrollo de empaques. Sin embargo, estos polímeros son inmiscibles entre sí, debido al carácter hidrofílico del almidón e hidrofóbico del PLA, lo cual conlleva a que exista poca interacción y adhesión interfacial, provocando materiales con propiedades mecánicas deficientes. Las investigaciones enfocadas en solucionar este problema se basan en modificar químicamente los biopolímeros y en el uso de compatibilizantes como lo son los aceites vegetales epoxidados que ayuden a crear una unión fuerte entre ambos materiales. En esta investigación se presentan los resultados de las propiedades fisicoquímicas del almidón de *Melicoccus bijugatus jacq* (huaya) modificado con hexametil diisocianato (HDI) y de aceite de aguacate epoxidado (AE), para su uso en la compatibilización de películas de PLA/almidón. El aceite de aguacate epoxidado fue preparado mediante el método de una sola etapa con la formación *in situ* de ácido peracético ($C_2H_4O_3$). La caracterización se llevó a cabo mediante las técnicas de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), microscopia electrónica de barrido (SEM), tamaño de partícula y análisis termogravimétrico (TGA). Los resultados se basaron en la comparación de las propiedades fisicoquímicas de los materiales modificados con los no modificados. Las propiedades del almidón de *Melicoccus bijugatus jacq* se compararon con las de maíz debido a que actualmente es el más usado en la preparación de películas biodegradables. De los resultados obtenidos la microscopia electrónica de barrido mostró un cambio en la apariencia de las superficies de los gránulos después de ser modificados con HDI. El tamaño de partícula de los gránulos de almidón aumentó con el injerto del HDI sobre su superficie. Los picos encontrados en el análisis de FTIR correspondientes a vibraciones de los grupos funcionales -NCO y -NH en los almidones, y de grupos epoxi en el aceite de aguacate epoxidado, proporcionaron indicio de que la reacción de injerto del HDI sobre las superficies de los gránulos de almidón de huaya, y la epoxidación del aceite de aguacate, se llevó a cabo. Los resultados del análisis de TGA mostraron que la estabilidad térmica de los almidones y aceites incremento tras ser modificados químicamente, lo cual significaría

que se requiere más energía para que las cadenas moleculares del almidón y aceite comiencen a ser degradadas.

El almidón de huaya modificado con HDI y el AE podrían usarse para mejorar la compatibilidad de compuestos de PLA y almidón, cuando se utilizan en el desarrollo de películas biodegradables de acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto. Donde los grupos epoxi en AE podrían reaccionar con los grupos isocianatos del almidón injertado con HDI y los grupos finales de ácido carboxílico del PLA, uniendo de esta manera los componentes de la mezcla y formando así un compuesto compatible.

ABSTRACT

The search to develop food packaging from non conventional sources to take advantage of regional resources and give them added value is of great scientific and commercial interest. Biodegradable starch and polylactic acid (PLA) compounds represent an alternative to replace the materials conventionally used in the development of packaging. However, these polymers are immiscible with each other, due to the hydrophilic nature of starch and the hydrophobic nature of PLA, which leads to little interaction and interfacial adhesion, causing materials with poor mechanical properties. Research focused on solving this problem is based on chemically modifying biopolymers and on the use of compatibilizers such as epoxidized vegetable oils that help create a strong bond between both materials. This research presents the results of the physicochemical properties of *Melicoccus bijugatus jacq* (huaya) starch modified with hexamethyl diisocyanate (HDI) and epoxidized avocado oil (AE), for use in the compatibilization of PLA/starch films. The epoxidized avocado oil was prepared by the one-step method with the *in situ* formation of peracetic acid ($C_2H_4O_3$). Characterization was carried out using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), particle size, and thermogravimetric analysis (TGA) techniques. The results were based on the comparison of the physicochemical properties of the modified materials with the unmodified ones. The properties of starch from *Melicoccus bijugatus jacq* were compared with those of corn because it is currently the most used in the preparation of biodegradable films. From the results obtained, scanning electron microscopy showed a change in the appearance of the granule surfaces after being modified with HDI. The particle size of the starch granules increased with the grafting of HDI onto their surface. The peaks found in the FTIR analysis corresponding to vibrations of the -NCO and -NH functional groups in the starches, and of epoxy groups in the epoxidized avocado oil, provided an indication that the HDI grafting reaction on the surfaces of the huaya starch granules, and the epoxidation of avocado oil, was carried out. The results of the TGA analysis showed that the thermal stability of the starches and oils increased after being chemically modified, which would mean that more energy is required for the molecular chains of the starch and oil to begin to be degraded.

HDI-modified huaya starch and EA could be used to improve the compatibility of PLA and starch compounds, when used in the development of biodegradable films according to the

proposed reaction mechanism. Where the epoxy groups in AE could react with the isocyanate groups of the HDI-grafted starch and the carboxylic acid end groups of the PLA, thus uniting the components of the mixture and thus forming a compatible compound.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la contaminación ambiental producida por los plásticos derivados del petróleo se ha convertido en un problema a nivel mundial debido a que tienen tiempos de degradación muy largos causando contaminación y saturando los rellenos sanitarios de las grandes ciudades (A Nazrin et al., 2020).

En ese sentido, las investigaciones se centran en la búsqueda de nuevos materiales para el desarrollo de empaques para alimentos que sean amigables con el medio ambiente, provengan de fuentes renovables, no convencionales, abundantes, de bajo costo y que no compitan con la alimentación humana (Sánchez Parra, 2022). El ácido poliláctico (PLA) es un polímero biodegradable que puede ser producido por fermentaciones o síntesis química. Debido a las características que presenta el PLA lo convierten en uno de los candidatos más competentes para funcionar como reemplazo de polímeros a base petróleo (A. Nazrin et al., 2020). Sin embargo, presenta dos deficiencias que limitan su uso: un costo relativamente alto y elevada fragilidad (Mendoza & Riera, 2022). Para solucionar estos inconvenientes se necesita de plastificantes y rellenos que se incorporen a la matriz del ácido poliláctico (Turco et al., 2019). Un biopolímero natural que debido a su bajo costo y disponibilidad lo hace atractivo para ser utilizado como relleno orgánico del PLA, es el almidón. No obstante, la naturaleza hidrofóbica del PLA e hidrofílica del almidón no permiten que existan una buena compatibilidad entre estos dos polímeros (Fonseca-García, Osorio, Aguirre-Loredo, Calambas, & Caicedo, 2022; Muller, González-Martínez, & Chiralt, 2017). Por lo tanto, incorporar los gránulos de almidón nativo a la matriz de PLA provoca que estos actúen como defectos aumentando aún más la fragilidad del material causando que se rompa con mayor facilidad con pequeñas deformaciones (Sánchez Parra, 2022; Palai, Biswal, Mohanty, & Nayak, 2019). Las investigaciones realizadas para solucionar este problema de falta de compatibilidad entre el PLA y el almidón se han centrado principalmente en dos métodos: (1) uso de agentes compatibilizantes entre estos dos biopolímeros; y (2) plastificando los gránulos de almidón haciendo que éstos se dispersen con mayor facilidad en la matriz del PLA. Algunos ejemplos de compatibilizadores reactivos que han sido reportados incluyen el uso de anhídrido maleico (MA) y metileno-difenildiisocianato (MDI), entre otros. Sin embargo, han mostrado ser ineficaces para mejorar la tenacidad de las películas de PLA/almidón (Fonseca-García et al., 2022).

Entre los plastificantes más utilizados para romper la cristalinidad y los fuertes enlaces de hidrógeno que se localizan dentro de los gránulos de almidón se encuentran el glicerol, agua, urea, ácido cítrico y sorbitol. Sin embargo, las moléculas pequeñas de plastificante pueden migrar con el tiempo del almidón termoplástico, resultando en la retrogradación del almidón provocando que el sistema de mezcla de PLA/almidón se deteriore (Özeren, Guivier, Olsson, Nilsson, & Hedenqvist, 2020).

Para eludir que esos plastificantes moleculares pequeños migren se puede crear un enlace químico entre el almidón y el plastificante. No obstante, los plastificantes utilizados normalmente son de origen petroquímico.

Actualmente, los plastificantes de origen biológico como los aceites vegetales han atraído considerablemente la atención de los investigadores ya que provienen de fuentes renovables. Además, por sus ventajas ambientales parecen ser buenos aspirantes para sustituir a los de origen petroquímico (Turco et al., 2019).

El propósito de esta investigación fue estudiar las propiedades fisicoquímicas del aceite de aguacate epoxidado y almidón de huaya, para su uso en la compatibilización de películas de PLA/almidón. La huaya (*Melicoccus bijugatus jacq*) es un fruto abundante en los meses de junio, julio y agosto en el sureste de México, donde su producción y consumo son actividades económicas importantes específicamente en la Península de Yucatán. Sus semillas están cubiertas por un mesocarpio de color salmón y cuando están completamente maduras, la pulpa comestible es agradablemente dulce y ácida. Las semillas ocupan la mayor parte de la superficie en el fruto, pero son consideradas como desecho. Estudios previos reportan que el almidón de huaya tiene un rendimiento de 39.38 % y un contenido de amilopectina de 60.87 ± 0.36 %, lo cual lo hace atractivo para su posible uso en películas biodegradables, debido a que los almidones que contienen gran cantidad de amilopectina influyen en la resistencia mecánica y flexibilidad, relacionadas con la región cristalina del material (Moo-Huchin et al., 2020). Por otro lado, el aceite de aguacate es una buena opción para reemplazar al aceite de soya el cual es el más utilizado para la elaboración de biopelículas, debido a que el aceite de aguacate posee propiedades similares al aceite de soya y es más económico. El aceite de aguacate contiene alrededor de 75% de ácidos grasos insaturados, lo que lo hace atractivo para ser epoxidado y estudiar su posible efecto en la compatibilización de películas de PLA/almidón (Rosales, Rodríguez, & Ramírez, 2005). Las propiedades fisicoquímicas del almidón de huaya se compararon con las del almidón de maíz el cual es el más utilizado en la preparación de biopelículas.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.1 BIOPOLIMEROS

Existen moléculas grandes en la naturaleza llamadas macromoléculas. Estas moléculas tienen elevados pesos moleculares ya que están constituidas por cientos de miles de átomos (George, Sanjay, Srisuk, Parameswaranpillai, & Siengchin, 2020; Rodríguez-Sepúlveda & Orrego-Alzate, 2016).

Un tipo particular de macromolécula son los polímeros, los cuales están formados por muchas unidades fundamentales unidas entre sí, llamadas monómeros (George, Sanjay, Srisuk, Parameswaranpillai, & Siengchin, 2020; Walton, 2012). Los monómeros se conjugan entre sí mediante un proceso químico, conocido como reacción de polimerización. Cuando estas unidades pequeñas se unen dan lugar a una estructura de constitución que se repite a lo largo de toda la cadena. A esa unidad que se repite se le conoce como unidad constitucional repetitiva (UCR) o unidad monomérica (López Carrasquero, 2004). Si estas unidades, llamadas monómeros son idénticas, el resultado es un homopolímero; si son de dos o más tipos, el producto es un heteropolímero o copolímero aleatorio o secuencial(Walton, 2012).

Uno de los grandes avances del siglo XX fue el desarrollo de polímeros sintéticos, debido a sus diversas aplicaciones en la industria y en la vida cotidiana (López, 2011). Los polímeros sintéticos son obtenidos principalmente de fuentes de petróleo (Bastioli, 2001). Los plásticos además de ser económicos poseen distintas propiedades, son livianos, no se alteran con agentes atmosféricos, resisten la oxidación, son versátiles, son buenos aislantes de la corriente eléctrica. No obstante, estas ventajas que poseen hacen que los plásticos sean materiales no biodegradables, difíciles de eliminar debido a su alta resistencia a la corrosión, al agua y a la descomposición bacteriana ocasionando graves problemas ambientales (Bastioli, 2001).

Según Mostajo y Gross (Mostajo-Zavaleta & Ambur-Soncco, 2022; Gross & Kalra, 2002) las bolsas plásticas de polietileno y el polipropileno pueden tardar más de 500 años para

descomponerse. El número global de residuos plásticos que se acumulan día a día en el planeta va en aumento año tras año, provocando un importante problema para su gestión y, por lo tanto, de la contaminación. Algunos reportes señalan que la población mundial consume 60 millones de bolsas plásticas por hora, es decir, más de 500 billones al año (Novo Villaverde, 2009). Por otro lado, la sociedad global tiene una dependencia del petróleo lo cual es peligroso ya que es un recurso no renovable, además, sus precios internacionales van en aumento, esto provoca grandes debilidades para la economía (Mostajo-Zavaleta & Ambur-Soncco, 2022; Valero-Valdivieso, Ortegon, & Uscategui, 2013).

Alba y Valero-Valdivieso (Alba, Dubón, López, Godoy, Mérida, Hernández & Richa, 2021; Valero-Valdivieso et al., 2013) menciona que los polímeros biodegradables obtenidos de recursos renovables están atrayendo la atención de la industria de los plásticos, el sector agrícola, así como de la sociedad en general, debido a sus ventajas medioambientales.

Los biopolímeros obtenidos de fuentes renovables resultan una buena opción para sustituir a los obtenidos a partir de recursos petrolíferos. Además de que las personas toman conciencia para frenar los problemas ambientales que generan los plásticos (Cornejo Reyes, Marinero Orantes, Funes Guadrón, & Toruño, 2020).

Los polímeros biodegradables son producidos por células de organismos vivos. Estas macromoléculas pueden ser sintetizadas químicamente, sus unidades poliméricas deben ser obtenidas de sistemas biológicos, como: azúcares, lípidos, aminoácidos. Estos biopolímeros pueden ser obtenidos principalmente de cuatro fuentes: origen marino como la quitina y quitosano; origen agrícola como lípidos y grasas e hidrocoloides: proteínas y polisacáridos, origen animal como el colágeno y gelatina y origen microbiano como el ácido poliláctico (PLA) y polihidroxialcanoatos (PHA) (Alba, Dubón, López, Godoy, Mérida, Hernández & Richa, 2021; Tharanathan, 2003).

1.2 ALMIDÓN

El almidón es el principal carbohidrato de reserva que es sintetizado por las plantas. Este glúcido sirve como fuente de energía para muchos organismos. Esta macromolécula está compuesta químicamente por dos polímeros de glucopiranosas de diferente estructura: la amilosa y la amilopectina (Holguin Cardona, 2019). Estas dos moléculas se encuentran en

diferentes porcentajes en los granos. Los granos que contienen una cantidad mayor de amilosa se conocen como amiláceos y los que contiene un porcentaje predominante de amilopectina se conocen como céreos. Los porcentajes de estas dos moléculas, así como su organización física dentro de la estructura molecular del granulo, les otorga propiedades fisicoquímicas y funcionales característicos a los almidones (Riera, 2020).

Como se observa en la figura 1.1 la molécula de amilosa presenta una estructura lineal de unidades de glucopiranosas unidas por enlaces α (1-4), en el cual pueden existir algunas ramificaciones, es decir, algunos enlaces α (1-6) pueden estar presentes. La amilosa es insoluble en agua, pero debido a su capacidad para enlazar moléculas vecinas por puentes de hidrógeno puede formar micelas hidratadas generando así una estructura helicoidal capaz de formar un complejo color azul al reaccionar con el yodo (Riera, 2020; Meneses, Corrales, & Valencia, 2007; Knutson & Grove, 1994).

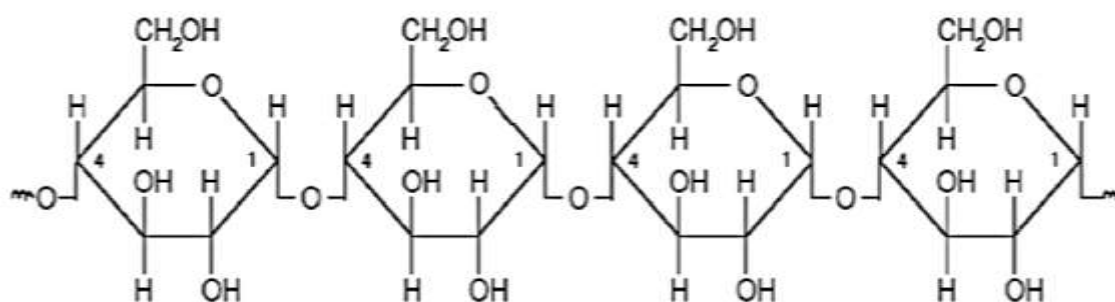


Figura 1.1 Estructura de la molécula de amilosa (Meneses et al., 2007).

Por otro lado, la amilopectina es una molécula ramificada formada por la unión de unidades de glucopiranosas en un 94-96% por enlaces α (1-4) y en un 4-6% con uniones α (1-6) (Figura 1.2). Estas ramificaciones se encuentran aproximadamente entre cada 15-25 unidades de glucopiranosas (Solarte-Montúfar, Díaz-Murangal, Osorio-Mora & Mejía-España, 2019; Frech, 2002). Este polímero de glucosa es parcialmente soluble en agua caliente y en presencia de yodo forma un complejo que produce un color rojizo violeta (Guan & Hanna, 2004)

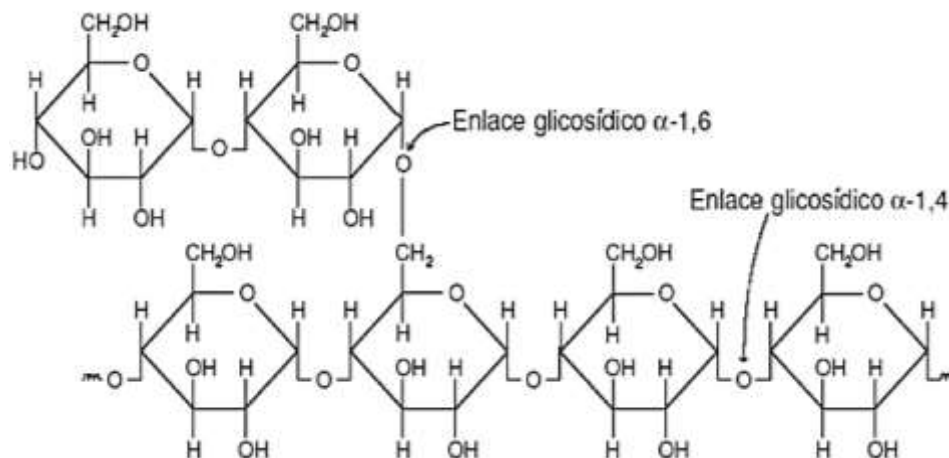


Figura 1.2 Estructura de la molécula de amilopectina (Meneses et al., 2007).

Según varios autores (Vele Punin, 2019; Eerlingen & Delcour, 1995; Zobel, 1988) la semi-cristalinidad es una de las propiedades principales del almidón nativo, en el cual las moléculas de amilopectina son los componentes que dominan para la cristalización en la mayoría de los almidones. La sección cristalina está constituida por la estructura en racimos de la amilopectina y la parte amorfa está formada por puntos de ramificación de la amilopectina unida con moléculas de amilosa.

1.3 ALMIDON DE SEMILLA DE HUAYA (*Melicoccus bijugatus* Jacq).

El fruto de la huaya (también conocido como fruto del Mamoncillo) es una drupa globosa, ovoide, que crece en racimos compactos. La cáscara es fuerte, áspera, verde y se ha demostrado que modula la actividad de la acetilcolinesterasa (Chel-Guerrero et al., 2018). Las semillas ocupan la mayor parte de la superficie en el fruto, pero son consideradas como desecho del fruto de la huaya, sin embargo, puede contener cantidades significativas de almidón que pueden ser mejor aprovechadas. Estas semillas están cubiertas por un mesocarpio de color salmón (Figura 1.3) y cuando están completamente maduras, la pulpa comestible es agradablemente agrídulce. La pulpa de fruta dulce y astringente

generalmente se consume fresca y ocasionalmente se convierte en gelatina, pasteles o bebidas frías (Pérez, Gómez, & Vila, 2009).

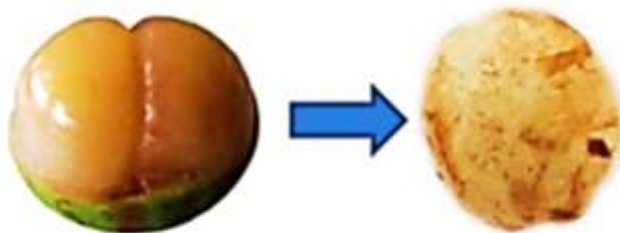


Figura 1.3 Semilla de Huaya (Moo-Huchin et al., 2020).

La producción y consumo del fruto de huaya son actividades económicas muy importantes para las zonas rurales del sureste de México, específicamente, la península de Yucatán.

Según Moo-Huchin (Moo-Huchin et al., 2020) los gránulos de almidón de huaya tienen forma ovalada y sus superficies parecen ser suaves sin fisuras o rupturas (Figura 1.4A). El diámetro medio de los gránulos es de $14.54 \pm 0.95 \mu\text{m}$ (Figura 1.4B), en comparación con los gránulos de almidón de patata con $27 \mu\text{m}$ es más pequeño (Swinkels, 1985). Los gránulos de almidón se clasifican en tres grupos: grandes ($>25 \mu\text{m}$), medianos ($10\text{--}25 \mu\text{m}$) y muy pequeños ($<5 \mu\text{m}$), por lo que los gránulos de almidón de huaya pertenecen al grupo de tamaño mediano (Fig. 1.4 B) (Lindeboom, Chang, & Tyler, 2004). Según Kaur (Kaur, Sandhu, & Lim, 2010) el tamaño de los gránulos de almidón y la distribución del tamaño afectan las propiedades fisicoquímicas, como la solubilidad, la susceptibilidad a las enzimas y la cristalinidad.

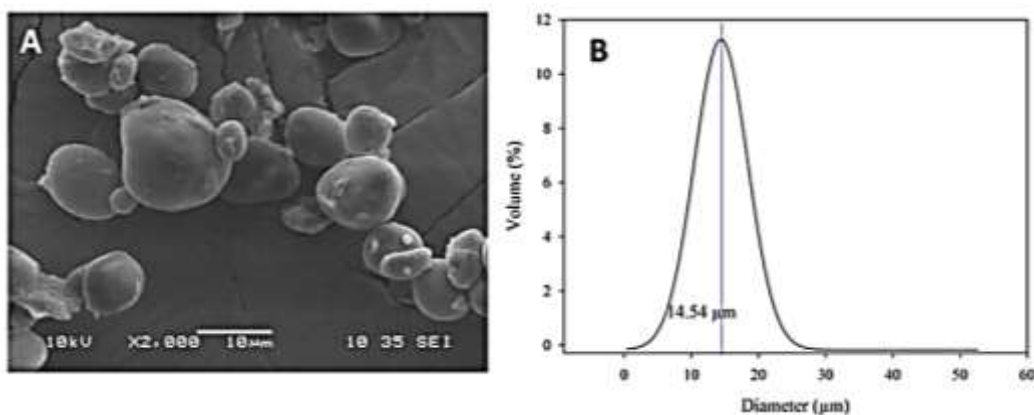


Figura 1.4 A) Micrografía de almidón nativo de huaya. B) Tamaño promedio de gránulos de huaya (Moo-Huchin et al., 2020).

El contenido de amilosa presente en el almidón de Huaya es de $39.13 \pm 0.35\%$ según Moo-Huchin (Moo-Huchin et al., 2020) clasificándolo como de tipo normal, según Tester y Cheftel (Tester, Karkalas, & Qi, 2004). El contenido de amilopectina es de $60.87 \pm 0.36\%$ (Moo-Huchin et al., 2020).

La relación entre amilosa/amilopectina ($0.64 \pm 0.01\%$) proporciona información acerca de las propiedades funcionales del almidón: la amilosa se adapta y confiere estabilidad a los geles mientras que la amilopectina contribuye a la viscosidad, por lo que este almidón sería factible de ser utilizado en productos que requieran alta viscosidad como agente espesante, ya que presenta una baja tendencia a la retrogradación (Moo-Huchin et al., 2020; Rengsutthi & Charoenrein, 2011). La relación existente entre la amilosa y la amilopectina influyen en las propiedades como: resistencia mecánica y la flexibilidad pues están relacionadas con el carácter de la región cristalina (Buschow et al., 2004).

1.4 ÁCIDO POLILÁCTICO

El ácido Poliláctico, (PLA), es un poliéster que se obtiene de fuentes renovables como el maíz, trigo y papa, cuya molécula precursora es el ácido láctico (Murguiondo, Calviño, Martínez, Barriuso, & Prieto, 2021). Debido a sus propiedades y biodegradabilidad ha sido atractivo para numerosas aplicaciones desde la medicina, la industria textil, en la fabricación de envases y envolturas. La figura 1.5 muestra la estructura química del PLA (Sierra &

Soberanis). El PLA es un biopolímero muy prometedor que puede sustituir a los plásticos derivados del petróleo en muchas áreas. El periodo de degradación del PLA está dentro de un intervalo que va de 6 meses a dos años el cual representa un tiempo de vida útil que es suficiente para poder ser utilizado en materiales de embalaje (Ariza Arroyo, 2022).

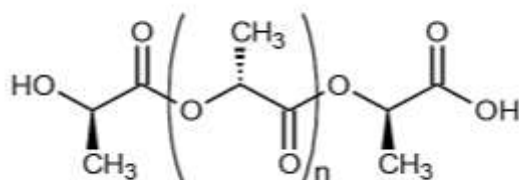


Figura 1.5 Estructura química del PLA (Sierra & Soberanis).

Sierra (Sierra & Soberanis) menciona que el ácido poliláctico se puede manipular si se desea mejorar sus propiedades como rigidez y flexibilidad; también fabricarse con ciertas propiedades mecánicas que sean de interés para procesos específicos como el moldeo por soplado, moldeo inyección, termoformación, extrusión de lámina, formación de películas e hilado (Biresaw & Carriere, 2004).

El ácido poliláctico está aceptado por la *Food and Drug Administration* en Estados Unidos (US FDA) como una sustancia completamente segura (GRAS) para ser utilizada como material de empaques destinados para alimentos ya que mediante un estudio se encontró que la migración del ácido láctico, láctido y ácido lactoiláctico, fue limitado (Gunti, Ratna Prasad, & Gupta, 2018).

El PLA es catalogado como líder en lo referente a los biopolímeros utilizados en el envasado de alimentos ya que presenta propiedades mecánicas, térmicas y de barrera que son comparable al de los polímeros sintéticos más utilizados como el poliestireno (PS) y el polietileno tereftalato (PET) (Murguiondo, Calviño, Martínez, Barriuso, & Prieto, 2021; Jandas, Mohanty, & Nayak, 2013).

A pesar de que el PLA posee diversas ventajas que son muy valoradas y de interés para ser utilizado como un polímero de fuente renovable que pueda reemplazar a los polímeros de origen petroquímico, el PLA tiene dos desventajas que limitan su uso para aplicaciones

de la vida diaria por lo que es más usado en medicina. Estas dos desventajas del PLA son: fragilidad y elevado costo, lo cual ha llevado a que los investigadores realicen modificaciones químicas a la estructura del PLA, así como combinarlo con otros materiales poliméricos (Gunti et al., 2018).

1.5 MATERIALES COMPUESTOS

Un material compuesto es aquel que está conformado por la combinación de dos o más materiales, que unidos cumplen con el objetivo de adquirir una combinación única de propiedades que no fuera posible tenerla si solo fueran los materiales originales. Este tipo de material es utilizado en diversos campos desde naves espaciales, aeronaves, barcos, satélites, submarinos, automóviles, equipos de procesamiento químicos, artículos deportivos y tienen un gran potencial para ser aplicados en prótesis médicas, dispositivos microelectrónicos y empaques de alimentos (Gravier Rodriguez & Jurado Basante, 2022; Velásquez Restrepo, Pelaéz Arroyave, & Giraldo Vásquez, 2016).

Los biocompuestos son elaborados a partir de una matriz polimérica y un material que sirva de refuerzo o relleno, los cuales no dañan el medio ambiente (Posada & Montes-Florez, 2022; Mamun & Bledzki, 2013).

Los materiales compuestos de ácido poliláctico usando como relleno otro biopolímero como el almidón para disminuir costos son una de las muchas aplicaciones de interés por los investigadores de la ciencia de materiales actualmente. No obstante, la escasa adhesión interfacial entre la matriz de PLA con el almidón (Gravier Rodriguez & Jurado Basante, 2022; Awale et al., 2018; Jang, Shin, Lee, & Narayan, 2007; Herrera-Franco & Valadez-González, 2004) debido a la naturaleza hidrofóbica del poliéster e hidrofílica del almidón (Song, Luo, Wang, Hao, & Gao, 2013; Ahmad & Luyt, 2012), aún son problemas que hay que solucionar mediante modificaciones químicas o usando compatibilizantes.

1.6 COMPATIBILIZACIÓN DE MEZCLAS DE PLA Y ALMIDÓN

A pesar de que el PLA posee diversas ventajas que son muy valoradas y de interés para ser utilizado como un polímero de fuente renovable que pueda reemplazar a los polímeros de origen petroquímico, el PLA tiene dos desventajas que limitan su uso para aplicaciones de la vida diaria por lo que es más usado en medicina. Estas dos desventajas del PLA son:

fragilidad y elevado costo, lo cual ha llevado a que los investigadores realicen modificaciones químicas a la estructura del PLA, así como combinarlo con otros materiales poliméricos de relleno, como el almidón (Gunti et al., 2018). Sin embargo, el PLA y el almidón son incompatibles, ya que son inmiscibles entre si debido a la naturaleza hidrofílica del almidón e hidrofóbica del poliéster. Además, se ha dado a conocer que las partículas de los gránulos de almidón al actuar como relleno generan defectos en la matriz del PLA aumentando la rigidez del material ya que conducen a una concentración de esfuerzos que provoca que el material se torne mucho más frágil y por tanto se fracture con mayor facilidad cuando es sometido a pequeñas deformaciones (Camas & Gonzalez, 2015).

La falta de compatibilidad entre el PLA y el almidón ha llevado a los investigadores a estudiar dos métodos que puedan ayudar a solucionar este problema (Xiong, Yang, et al., 2013):

- a) Plastificar los gránulos de almidón haciendo que estos se dispersen más fácilmente sobre la matriz de PLA.
- b) Usando compatibilizadores entre los gránulos de PLA y almidón.

Entre los plastificantes más utilizados para romper la cristalinidad y los fuertes enlaces de hidrógeno entre los gránulos de almidón se encuentra el glicerol, agua, sorbitol, ácido cítrico, urea; cabe mencionar que las pequeñas moléculas de plastificantes pueden migrar con el tiempo fácilmente del almidón termoplástico, provocando así la retrogradación del almidón ocasionando que la mezcla de PLA/almidón se deteriore. Entre los compuestos reactivos compatibilizadores más utilizados se encuentran el anhídrido maléico, ácido acrílico, metilen-difenil-diisocianato.

Huneault & Li (Huneault & Li, 2007) estudiaron el efecto de injertar anhídrido maléico (MA) al ácido poliláctico. Luego, este PLA modificado lo hicieron reaccionar con las macromoléculas de almidón termoplástico plastificado con glicerol (TPS). El proceso que se utilizó fue el de extrusión de doble tornillo para gelatinizar el almidón, eliminar el agua para obtener un TPS sin agua y luego mezclarlo con la matriz de PLA. En la figura 1.6A se ilustra que, en ausencia de modificación interfacial, la morfología de la mezcla TPS/PLA observada mediante microscopía electrónica de barrido fue muy gruesa con tamaños de partículas de

TPS entre 5 y 30 μm . Mientras que en las mezclas que comprenden el PLA injertado con MA evidenciaron una fase más fina dispersa que comprendían un rango de 1-3 μm exhibiendo una mejora espectacular en la ductilidad (Figura 1.6B).

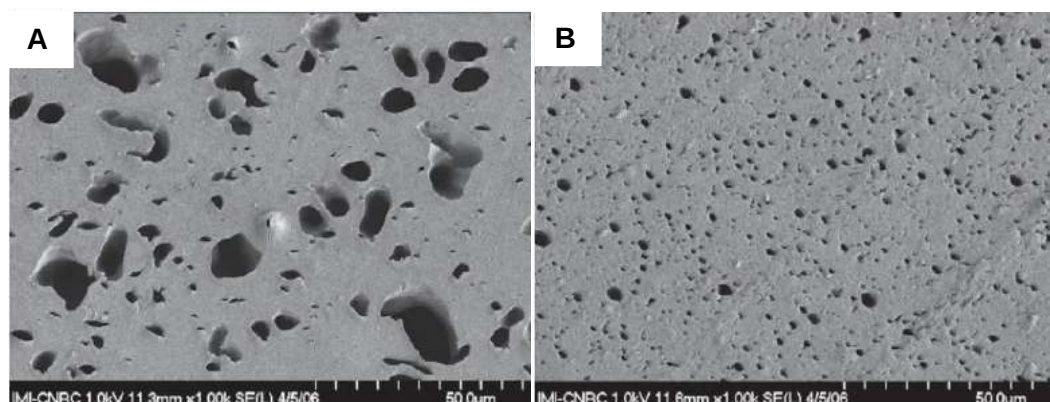


Figura 1.6 A) Mezcla TPS/PLA sin modificación. B) Mezcla TPS/PLA con modificación (Huneault & Li, 2007).

Resultados similares reporta Hwang (Hwang et al., 2013) al estudiar el efecto del anhídrido maléico (MA) injertado en las mezclas de poli (L-ácido láctico) /almidón en presencia de dicumil peróxido (DCP), evidenciando que la modificación química mejoro la adhesión interfacial entre el almidón y el PLLA, en la figura 1.7 se muestra la reacción química de PLLA, MA y almidón.

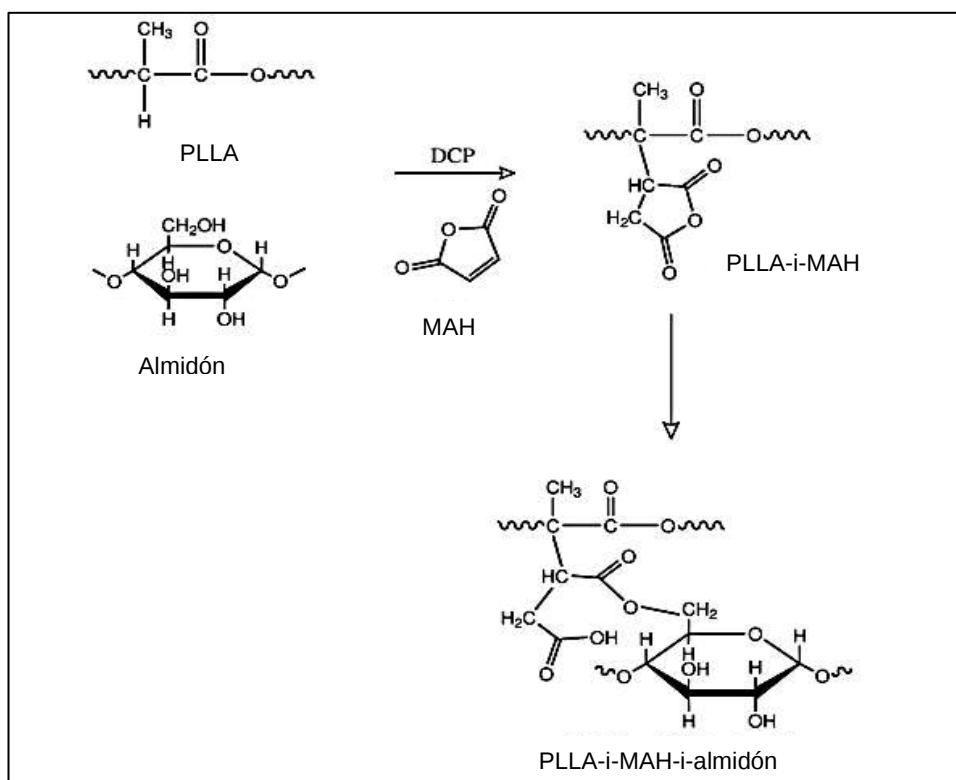


Figura 1.7 Reacción química de PLLA, MA y almidón (Hwang et al., 2013).

Karagoz y Ozkoc (Karagoz & Ozkoc, 2013) investigaron los efectos de utilizar diisocianato de fenileno (PDI) en la compatibilización de mezclas de almidón termoplástico modificado con ácido cítrico/PLA. Los resultados que obtuvieron por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier muestran que el PDI actuó como un compatibilizante que interactuó con los grupos hidroxilo presentes en el almidón provocando así la formación de enlaces uretanos. Por otro parte, la mezcla a la cual se le agregó ácido cítrico en conjunto con el PDI presentó una mejor homogeneidad aumentado de esta manera las interacciones interfaciales entre ambos componentes. Las micrografías de SEM (Figura 1.8) que obtuvieron mostraron que el uso combinado de PDI con ácido cítrico puede ser utilizado para obtener mezclas de PLA/TPS con una morfología de mezcla más fina, que puedan ayudar a que el material ya no sea tan quebradizo ya que hubo una mejora en las propiedades mecánicas de la mezcla, especialmente las propiedades relacionadas con la tenacidad, como la resistencia al impacto y el alargamiento a la rotura.

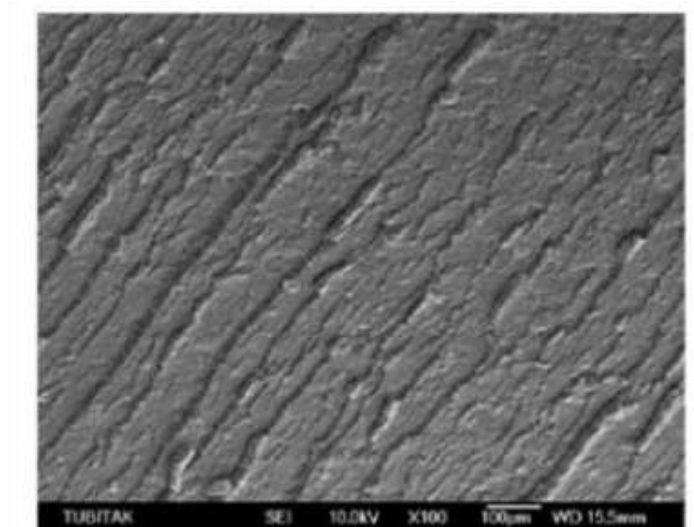


Figura 1.8 Micrografía electrónica de barrido de mezcla de PLA/TPS usando una combinación de PDI y CA (Karagoz & Ozkoc, 2013).

Yokesahachart & Yoksan (Yokesahachart & Yoksan, 2011) estudiaron el efecto de tres compuestos anfífilos: tween 60, ácido linoleico y zeína; en las propiedades de TPS mezclado con ácido poliláctico. Los resultados evidenciaron que el uso de moléculas anfífilas mejoran la fusión de los materiales debido a la reducción de la temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión, haciendo que el material sea más tenaz y resistente.

1.7 ACEITES VEGETALES

Los aceites vegetales son compuestos orgánicos de mezclas constituidos primordialmente de triglicéridos. Estos compuestos se obtienen de semillas, hojas y tallos de plantas. La composición química de los aceites vegetales corresponde en su mayoría a mezclas de 95% de triglicéridos (triésteres formados por la reacción de los ácidos grasos) y 5% de ácidos grasos libres, ceras, esteroides y otros compuestos minoritarios (Ramírez-Montes, Rodríguez-Ávila, Santos-López, Galán-Vidal & Tavizón-Pozos, 2023).

Las propiedades fisicoquímicas y biológicas de los aceites vegetales están dadas por la composición de los distintos grupos de ácidos grasos y su distribución (Ramírez-Montes, Rodríguez-Ávila, Santos-López, Galán-Vidal & Tavizón-Pozos, 2023; Mohanty, Misra, & Drzal, 2005).

Los aceites vegetales son triglicéridos con ácidos grasos de cadena larga con distinta composición de ácidos grasos, el cual va a depender del tipo de planta, el cultivo, la estación y las condiciones de crecimiento (Ruiz, 2021; Becchi, de Luca, Martinelli, & Mitidieri, 2011).

Los aceites vegetales son compuestos que debido a que proviene de fuentes renovables son actualmente el foco de atención de muchos investigadores ya que parecen ser buenos candidatos para sustituir a los plastificantes y compatibilizantes de fuentes petroquímicos. Estos poseen características que son consideradas buenas para el desarrollo de matrices poliméricas biodegradable, ya que ofrecen un bajo costo y buen desempeño en comparación con las matrices poliméricas de origen petroquímico. Además, los aceites vegetales tienen ventajas ambientales sobre los materiales provenientes del petróleo, motivo por el cual son una alternativa bastante atractiva (Camas & Gonzalez, 2015).

1.7.1 EPOXIDACIÓN DE ACEITES VEGETALES

Para la industria química los aceites vegetales modificados se están haciendo cada vez más interesantes y deseables debido a su disponibilidad a partir de recursos renovables.

La insaturación de los aceites vegetales ricos en grupos ácido oleico, linoleico y linolénico se pueden utilizar para introducir grupos funcionales como los epóxidos. Los aceites vegetales epoxidados se pueden utilizar como estabilizadores y plastificantes en polímeros, como aditivos en lubricantes, como componentes en plásticos y en espumas de uretano y, en general, como productos intermedios de materias primas (Mauck et al., 2016; Goud, Patwardhan, Dinda, & Pradhan, 2007).

Según Goud (Goud et al., 2007) la epoxidación *in situ* usando peróxido de hidrógeno con ácido acético o fórmico como transportador de oxígeno ha alcanzado importancia comercial.

Sinadinović-Fišer (Sinadinović-Fišer, Janković, & Borota, 2012) menciona que, a escala industrial, la epoxidación de aceites vegetales se realiza actualmente con un ácido percarboxílico, como el ácido perfórmico o peracético (P), normalmente obtenido *in situ* mediante la peroxidación catalizada por ácido del ácido orgánico correspondiente con peróxido de hidrógeno (H). El ácido mineral soluble, generalmente el ácido sulfúrico, o la

resina ácida de intercambio catiónico, como la Amberlita de tipo poliestireno sulfonado, se utilizan comúnmente como catalizadores para esta reacción. Dependiendo del catalizador aplicado, el sistema de reacción es bifásico (aceite-agua) o trifásico (aceite-agua-resina de intercambio iónico).

El proceso de epoxidación está significativamente influenciado por las variables de reacción. Por lo tanto, se han estudiado los efectos de la relación molar de los reactivos, el tipo de catalizador, la carga del catalizador, la temperatura, la velocidad de agitación y la presencia de un disolvente inerte (S.-J. Park, Jin, & Lee, 2004; Sinadinović-Fišer et al., 2012).

1.7.2 USO DE ACEITES VEGETALES EN PELÍCULAS DE PLA/ALMIDÓN

Actualmente, los plastificantes de origen biológico como los aceites vegetales han atraído considerablemente la atención de los investigadores ya que provienen de fuentes renovables. Además, por sus ventajas ambientales parecen ser buenos candidatos para reemplazar a los de origen petroquímico. Xiong (Xiong, Yang, et al., 2013) injertó HDI en almidón de maíz nativo, posteriormente lo mezcló en una extrusora con PLA y aceite de ricino como plastificante. Los grupos isocianatos en el almidón determinaron la compatibilidad al reaccionar con los grupos hidroxilos en el aceite de ricino y los grupos COOH finales del PLA uniendo de esta manera los componentes de la mezcla y formando una capa de aceite en la superficie del almidón, mejorando así la tenacidad y resistencia al impacto de las mezclas PLA/almidón (Figura 1.9).

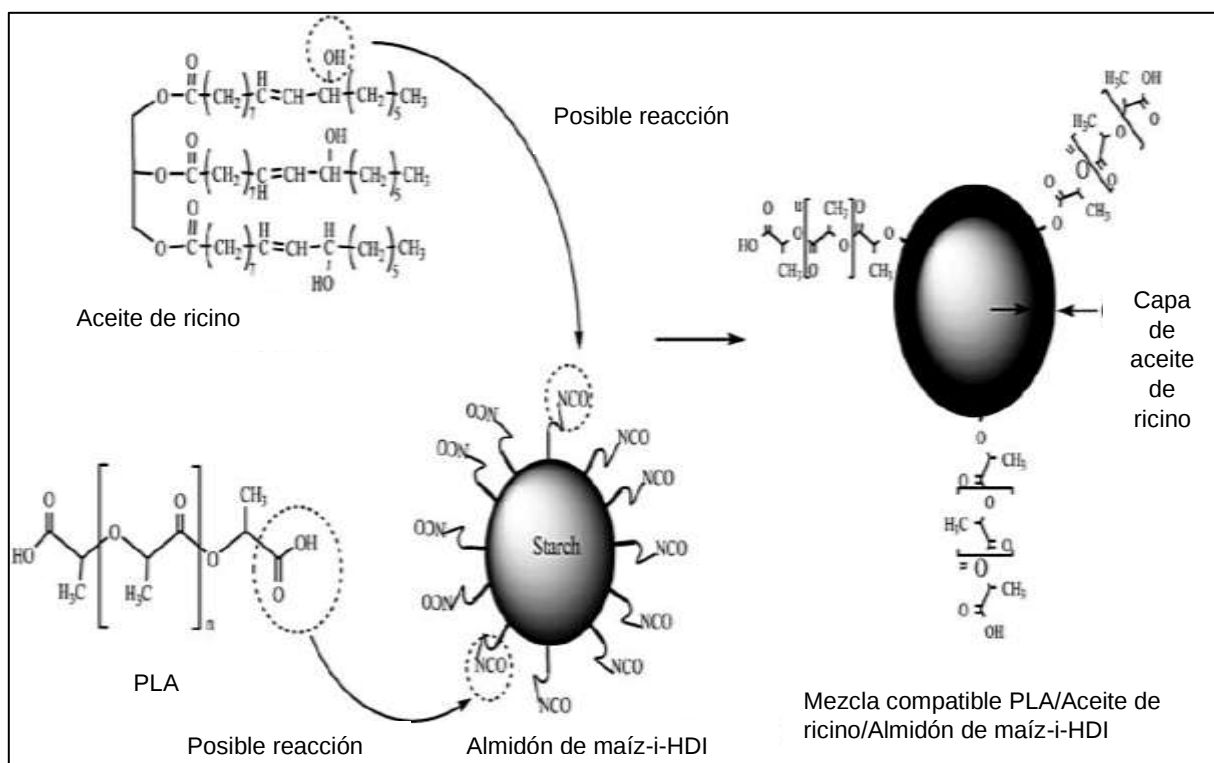


Figura 1.9 Esquema de reacción entre el PLA, aceite de ricino y almidón de maíz injertado con HDI (Xiong, Yang, et al., 2013).

En otro estudio realizado por Xiong (Xiong, Yang, et al., 2013) al almidón de maíz nativo le injertaron MA y luego lo mezclaron con PLA y aceite de soja epoxidado en una extrusora. En sus resultados observaron que el aceite de soja epoxidado actuó como un compatibilizante mejorando la interacción entre el PLA y el almidón modificado con MA (Figura 1.10). Propiedades mecánicas como la deformación máxima y la resistencia al impacto mejoraron significativamente en comparación con los compuestos no modificados.

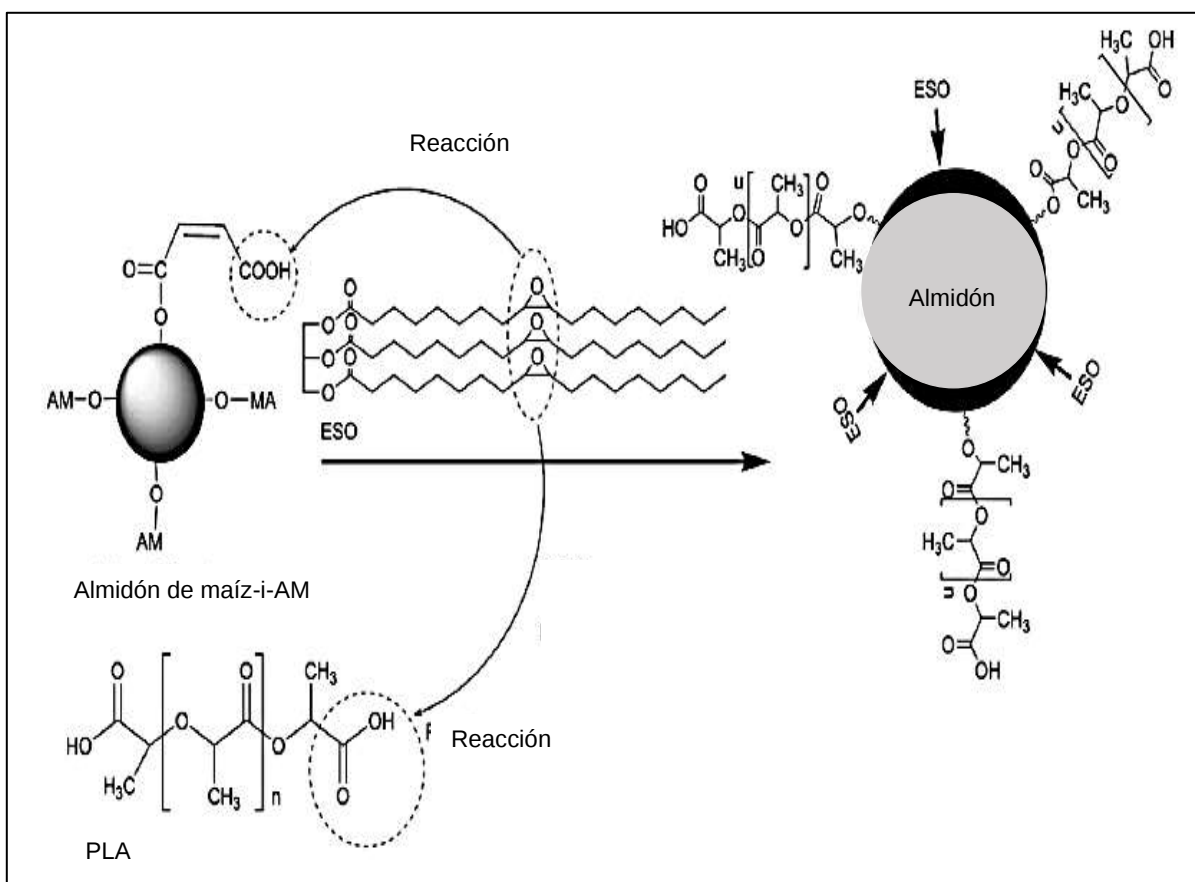


Figura 1.10 Esquema de reacción entre PLA, aceite de soya epoxidado y almidón de maíz injertado con anhídrido maléico (Xiong, Yang, et al., 2013).

Camas (Camas & onzalez, 2015) modifico almidón de maíz con HDI y lo mezcló con aceite de ricino epoxidado y PLA en un equipo de extrusión. El compuesto resultante mostró una mejora en la compatibilidad al observarse mediante micrografías obtenidas por SEM un menor grado de separación entre la matriz de PLA y la fase dispersa de almidón en comparación con los materiales no modificados (Figura 1.11). La deformación máxima aumento, pero la resistencia a la tensión disminuyó.

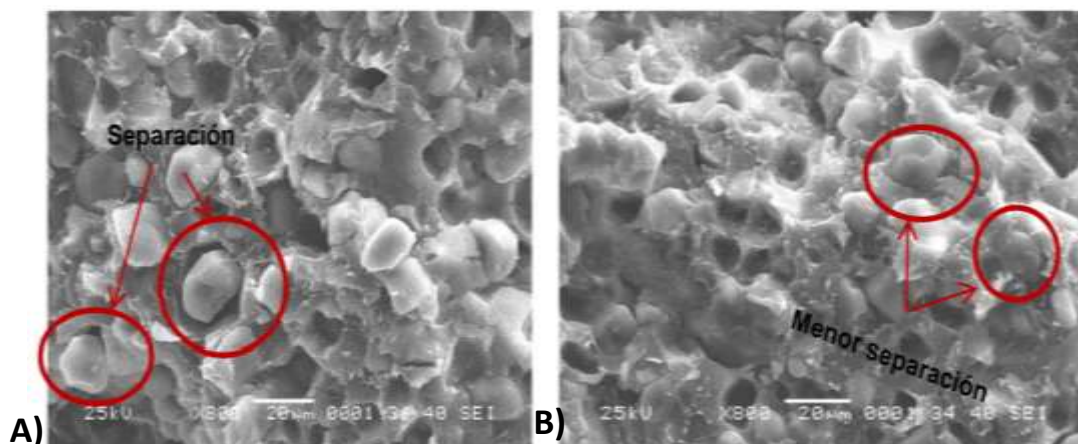


Figura 1.11 Micrográficas A) Mezcla con compuestos sin modificar B) Mezcla con compuestos modificados (Camas & Gonzalez, 2015).

1.7.3 ACEITE DE AGUACATE

El aguacate es un fruto bien conocido, con milenios de consumo en América y una creciente popularidad en el resto del mundo. El aceite de aguacate ha sido reconocido por sus propiedades curativas y regeneradoras. Los primeros escritos del siglo XVI reportaron el uso del aceite obtenido de la semilla para tratar erupciones y cicatrices. En el cuidado de la piel, las dos grandes ventajas del aceite de aguacate son su marcado carácter suavizante y calmante y su notable absorción (Flores et al., 2019).

El volumen de aceite de aguacate producido (o comercializado) es relativamente pequeño en comparación con otros aceites como el de palma, soya, colza y girasol que son los de mayor participación en el mercado mundial (Pons, 2015)

El cultivar Hass representa más del 90 % de la producción total en muchos grandes países productores de aguacate, incluidos México, Chile y Estados Unidos, y este también es el caso en otros países productores más pequeños (Flores et al., 2019; Woolf et al., 2009).

Los principales ácidos grasos del aceite de aguacate Según Flores (Flores et al., 2019) son los ácidos palmítico y esteárico (saturados), palmitoleico y oleico (monoinsaturados) y linolénico y linoleico (poliinsaturados). El aceite de aguacate de la variedad Hass,

procedente de cultivos de México, Australia, Estados Unidos y Nueva Zelanda, se caracteriza por un alto contenido en lípidos del 62%, de los cuales oleico (42-51%) y palmítico (20-25%) (Flores et al., 2019; Alberto et al., 2011).

JUSTIFICACIÓN

El empaque de un alimento es esencial para conservar y proteger al mismo. Sin embargo, cuando el alimento es consumido este es desechado, pasando a formar parte de las grandes cantidades de basura que se acumulan a diario en el planeta. El uso desmedido de esos productos de embalaje principalmente plásticos derivados de hidrocarburos en la industria alimentaria ha generado un incremento en la contaminación ambiental, convirtiéndose en la problemática ambiental más grande del momento, debido a que son productos de muy difícil degradabilidad y su acumulamiento perjudica la flora y fauna de la región en donde se concentra. Además, con el aumento en los precios internacionales del petróleo, la inestabilidad geopolítica de las regiones poseedoras de grandes reservas mundiales y la necesidad de disminuir la emisión de gases de efecto invernadero, como el metano y etileno, han impulsado y doblegado los esfuerzos por sustituir los polímeros sintéticos de los sistemas de envase por polímeros de empaque que además de proteger a los productos que contienen permitan reducir los problemas causados por la generación y acumulación de basura. Los investigadores y la industria alimentaria proponen el desarrollo de empaques biodegradables elaborados con biomoléculas y polímeros naturales que sean abundantes, de bajo costo, que provengan de fuentes no convencionales renovables y que no compitan con la alimentación humana.

El ácido poliláctico (PLA) es un polímero biodegradable que debido a sus magníficas características lo convierten en uno de los candidatos más competentes e inclusive el mejor de los polímeros biodegradables para funcionar como reemplazo de polímeros a base de petróleo. El PLA muestra un comportamiento en propiedades térmicas, mecánicas y de barrera comparable al de los polímeros sintéticos más utilizados como el poliestireno y el polietileno tereftalato. Sin embargo, tiene dos desventajas principales: un costo relativamente alto y elevada fragilidad. Para solucionar dichos inconvenientes se necesita de plastificantes y rellenos orgánicos baratos. El almidón de huaya es una buena opción para ser usado como relleno del PLA, ya que es una fuente no convencional y su semilla es considerado un subproducto agrícola, que normalmente es desechado, por tanto, el almidón contenido en su semilla no es utilizado como alimento para la población. Sin embargo, existe un problema con estas mezclas ya que son termodinámica y químicamente incompatibles debido a la naturaleza hidrofílica del almidón e hidrofóbica del PLA. Por tanto,

para lograr una buena interacción química entre estos dos biopolímeros se puede utilizar una estrategia de compatibilización que involucra el uso de aceites vegetales epoxidados.

El aceite de aguacate posee propiedades similares al aceite de soya, el cuál es el más utilizado para la elaboración de biopelículas. Además, el aceite de aguacate es más económico que el aceite de soya. El aceite de aguacate contiene un gran porcentaje de ácidos grasos insaturados lo cual lo hace atractivo para ser epoxidado. Los grupos epoxi tienen la posibilidad de reaccionar con los grupos isocianatos del almidón injertado con HDI y los grupos carboxilos del PLA. De esta forma la mezcla de PLA/almidón-i-HDI/aceite de aguacate epoxidado quedaría compatibilizada.

En ese sentido, el propósito de esta investigación fue estudiar las propiedades fisicoquímicas del aceite de aguacate epoxidado y almidón de huaya modificado con HDI, para su posible uso en la compatibilización de películas de PLA/almidón.

HIPÓTESIS

El aceite de aguacate epoxidado puede actuar como agente compatibilizante en biopelículas elaborados con PLA y almidón de huaya modificado con HDI.

OBJETIVOS

GENERAL

Modificar químicamente almidón de huaya (*Melicoccus bijugatus Jacq*) y aceite de aguacate para su posible uso en la compatibilización de películas de PLA/almidón.

ESPECÍFICOS

- Aislar el almidón de Huaya mediante el método de remojo alcalino.
- Modificar la estructura química del almidón de huaya con HDI
- Realizar la epoxidación en las cadenas insaturadas del aceite de aguacate.
- Caracterizar fisicoquímicamente el almidón de huaya modificado y aceite de aguacate epoxidado.

CAPITULO II

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. MATERIALES

2.1.1. HARINA DE *MELICOCCUS BIJUGATUS JACQ*

Los frutos de Huaya se recolectaron en el municipio de Calkiní del estado de Campeche, ubicado en la Península de Yucatán durante el mes de julio. Se seleccionaron frutos sin imperfecciones físicas aparentes y se obtuvieron las semillas quitando la piel y la pulpa comestible manualmente. Las semillas de Huaya se secaron en un horno de convección (Shell Lab 1350FX-10) a 40 °C durante 72 h. Finalmente, se molieron en una licuadora comercial en intervalos de tiempo de 10 segundos y se tamizaron a través de un tamiz de malla N°100 para producir harina. Esta harina se almacenó en recipientes de vidrio herméticamente sellados hasta su uso.

2.1.2. EXTRACCIÓN DE ALMIDÓN DE HUAYA

Para la extracción de almidón de huaya se usó harina de huaya obtenida según el punto 2.1.1, bisulfito de sodio e hidróxido de sodio (NaOH) ambos de la marca Sigma-Aldrich.

2.1.3. ALMIDÓN DE MAÍZ

El almidón de maíz fue adquirido en droguería cosmopolita, con contenido de amilosa 27.33% y amilopectina de 72.33%. El almidón fue secado a 100 °C en un horno de convección (Shell Lab 1350FX-10) durante 24 h antes de su uso.

2.1.4. MODIFICACIÓN DE ALMIDÓN DE HUAYA (*MELICOCCUS BIJUGATUS JACQ*) Y MAÍZ (*ZEA MAYS*).

La síntesis de almidón de huaya y maíz injertado con diisocianato de hexametileno (HDI) se llevó a cabo usando diisocianato de hexametileno (Sigma-Aldrich, Lot. BCB4369V) al 99 %. Para mejorar la reacción entre el almidón con el HDI se empleó dilaurato de dibutilestano (DBTDL) (Sigma-Aldrich, Lot. MKBG7040V) como catalizador. Así mismo, se

usó como solvente inerte tolueno con 99.9% de pureza (Baker analyzed, Lot. J41476) y para lavar el almidón se utilizó acetona (Meyer, Lot. T1121723) de grado puro analítico (AR). Los reactivos para la modificación del almidón fueron adquiridos en la empresa Quimibell (Conago, México).

2.1.5. EPOXIDACIÓN ACEITE DE AGUACATE

La epoxidación se llevó a cabo usando aceite puro de aguacate de grado alimenticio *Great Value®* adquirido en la empresa *Wallmart* (Mérida, Yucatán, México). El ácido acético glacial con 99.9 % de pureza (High purity, Emsure) y el peróxido de hidrógeno al 30 % (Emsure) fueron adquiridos en la empresa ALQUIMIA (Coacalco de Berriozabal, Conago, México). Como solvente inerte para mejorar la fase de contacto reduciendo la viscosidad de la mezcla en reacción se utilizó tolueno (Baker analyzed, Lot. J41476) adquirido en la empresa Quimibell (Conago, México). La resina de intercambio catiónico del tipo poliestireno sulfonado grado cromatográfico CG-120 (Ambertila) de la marca Mallinckrodt chemical utilizado como catalizador fue adquirido en la empresa Quimilab (Guadalajara, Jalisco. México).

2.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.2.1. OBTENCIÓN DE ALMIDÓN NATIVO DE HUAYA

La extracción de almidón se llevó a cabo utilizando la técnica descrita por Moo-Huchin (Moo-Huchin et al., 2020).

Se mezcló 500 g de harina de huaya con 5 litros de bisulfito de sodio al 0.1 %. La mezcla se dejó reposar durante 18 horas. Posteriormente, se ajustó el pH de la mezcla a 10 con NaOH (1N) y se dejó reposar por 30 minutos. Seguidamente se filtró utilizando un tamiz N° 200 y 100. Después se dejó reposar la solución filtrada para que precipiten los gránulos de almidón. Se retiró el sobrenadante y se lavó el almidón con un litro de agua desionizada cuatro veces. El almidón se secó a 60 °C en un horno de convección por 24 horas y se

tamizó en una malla N° 100. Finalmente, se resguardo el almidón aislado en un recipiente de vidrio herméticamente cerrado. El rendimiento del almidón se calculó según la ecuación 1 (Ji, Seetharaman, & White 2004).

$$Rendimiento\% = \frac{Peso\ del\ almidón(g)}{Peso\ de\ semilla\ seca\ (g)} \times 100 \quad Ec. 1$$

2.2.2. SÍNTESIS DEL ALMIDÓN INJERTADO CON DIISOCIANATO DE HEXAMETILENO

Para el injerto de HDI al almidón se utilizó la técnica descrita por Xiong (Xiong, Zhang, et al., 2013).

En un matraz de tres bocas se colocó un tubo condensador ubicado en la boquilla central, una bureta y un termómetro de mercurio en los orificios laterales (Figura 2.1). Se agregó al matraz 200 mL de tolueno, 100 g de almidón y 0.22 g de dilaurato de dibutilestaño como catalizador para mejorar la reactividad del núcleo-almidón. La mezcla se agitó magnéticamente y se calentó hasta alcanzar 60 °C. Una vez alcanzado la temperatura se añadió el 11 gr de HDI a goteo constante utilizando la bureta colocada en el matraz. El inicio de la adición del HDI se consideró como tiempo inicial de la reacción (5 h). Posteriormente, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se lavó con acetona seis veces para eliminar el HDI residual y el tolueno. Finalmente, el almidón se secó en un horno de convección durante 24 h a 60 °C. El producto final se conservó en un desecador.



Figura 2.1 Fotografía del proceso de la modificación química del almidón.

2.2.3 EPOXIDACIÓN DE ACEITE DE AGUACATE

La epoxidación del aceite de aguacate se llevó a cabo con ácido peracético formado *in situ* según el método descrito por Sinadinović y Park (S.-J. Park et al., 2004; Sinadinović-Fišer et al., 2012). Se colocó en un matraz de tres bocas un agitador magnético, un condensador de reflujo en la boquilla central, termómetro y embudo de separación en las boquillas laterales. Se agregó al matraz 100 g de aceite de aguacate, 114.5 ml de tolueno, 47.66 ml de ácido acético glacial y 10 g de Amberlita y se encendió el sistema de agitación magnética a 350 rpm a temperatura hasta alcanzar 50 °C (± 0.5 °C). Una vez alcanzado la temperatura de 50 °C se adicionó gota a gota una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30% (135.13 ml) de manera constante aproximadamente durante 90 min. El inicio de la adición del peróxido de hidrógeno se consideró como tiempo inicial de la reacción (7 h). Al finalizar la reacción se enfrió la mezcla a temperatura ambiente y se colocó en un embudo de separación durante 24 h para la separación de fases (Figura 2.2). La fase oleosa se lavó con agua destilada hasta obtener un valor neutro de pH. El aceite se secó en un horno de convección a 50 °C, promoviendo que el tolueno y el agua remanentes fueran evaporados. Finalmente, el aceite de aguacate epoxidado se guardó y almacenó en un recipiente de vidrio ámbar.



Figura 2.2 Separación de las fases después de la reacción de epoxidación.

2.2.4 MICROGRAFÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La morfología del almidón nativo de huaya, almidón modificado de huaya, almidón de maíz nativo y almidón de maíz modificado se analizó en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6360 LV operando a 15 keV a bajo vacío. Los gránulos de los almidones se esparcieron sobre una cinta conductora de carbón. Posteriormente, las superficies a analizar se recubrieron con oro. Las imágenes fueron capturadas a una magnificación de 5000 y 5500x.

2.2.5 TAMAÑO DE PARTÍCULA

El análisis de tamaño de partícula de los almidones nativos y modificados se llevó a cabo usando un analizador Laser Beckman Coulter LS100Q con precisión de $\leq 1\%$. Durante el análisis el equipo utilizó dos fuentes de luz que cuenta con un diodo de laser de 5 mW con una longitud de onda de 750 nm. Para el análisis se suspendieron 5 g de muestra en agua desionizada fría en relación 50:1.

2.2.6 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Las estructuras químicas del almidón nativo de huaya, almidón modificado de huaya, almidón de maíz nativo, almidón de maíz modificado, aceite de aguacate nativo y aceite de aguacate epoxidado) se caracterizaron utilizando un equipo espectrofotómetro de infrarrojos con transformada de Fourier Thermo Nicolet, Nexus 670-FTIR, Reino Unido) en un intervalo de 4000–400 cm^{-1} . El análisis se realizó a 100 barridos de resolución de 4 cm^{-1} . Para las muestras de los almidones se elaboraron pastillas moliendo el almidón en polvo con 200 mg de polvo de bromuro de potasio (KBr) (1:100). Las pastillas para analizar los aceites se prepararon con 110 mg de bromuro de potasio seco y agregándoles una gota de aceite.

2.2.7. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Los análisis termogravimétricos (TGA) de las muestras de los almidones y aceite modificados y no modificados (5-10 mg) se llevaron a cabo utilizando un analizador térmico Perkin-Elmer Pyris (Norwalk, CT, EE. UU.) bajo una atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta 700 $^{\circ}\text{C}$.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 OBTENCIÓN DE ALMIDÓN DE HUAYA

El porcentaje de almidón de huaya (Figura 3.1) recuperado se obtuvo a partir de 1 kg de semilla seca de huaya. El rendimiento del almidón de huaya extraído se calculó con la Ec. (1) y fue de $37.5 \% \pm 1.00 \%$ similar al reportado por Moo-Huchin (Moo-Huchin et al., 2020) para el mismo almidón (39.38%), mayor al reportado por Estrada-León (Estrada-León et al., 2016) para almidón de Parota (*Enterolobium cyclocarpum*) con 32%. Estos almidones fueron extraídos en condiciones similares a lo establecido en este estudio. El rendimiento del almidón de huaya es mayor al reportado para almidón de camote del cerro (*Dioscorea remotiflora*) con 22.10% (Miranda, Soto, & Ruiz, 2008), almidón de papa con 18.79% (Herrera, 2015), almidón de arroz con 35.24% (Llerena Gonzales & Monzón Martínez, 2017) y menor al rendimiento de almidón de maíz (*Zea mays* L) de $41.03 \pm 5.33\%$ (Tovar Benítez, 2008). El rendimiento de almidón de huaya resulta beneficioso, pues es comparable con el rendimiento de otras fuentes convencionales de almidones como es el maíz, papa y arroz usados para la manufactura de materiales biodegradables. Además, que el almidón de huaya no compite con fuentes de obtención de almidón dirigidas a la alimentación, sino que resulta ser obtenida de un desecho de un fruto regional. De esta manera se estaría aprovechando un recurso natural regional no explotado que puede ser utilizado como sustituto de los almidones convencionales para la elaboración de productos biodegradables. Con base al juicio subjetivo, el aspecto del almidón obtenido se describe como un polvo fino con una tonalidad marrón, ligeramente rosado y de olor característico a la semilla (Figura 3.1).



Figura 3.1 Aspecto físico del almidón de huaya.

3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

3.3 TAMAÑO DE PARTÍCULA

En la Figura 3.2 y 3.3 (B, D) se puede apreciar el tamaño de partículas de los almidones nativos y modificados con HDI.

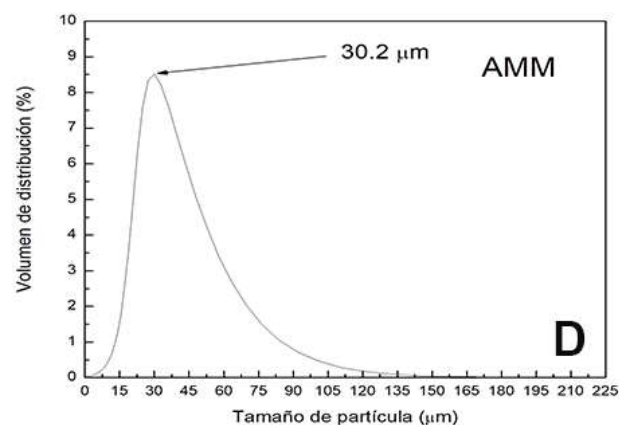
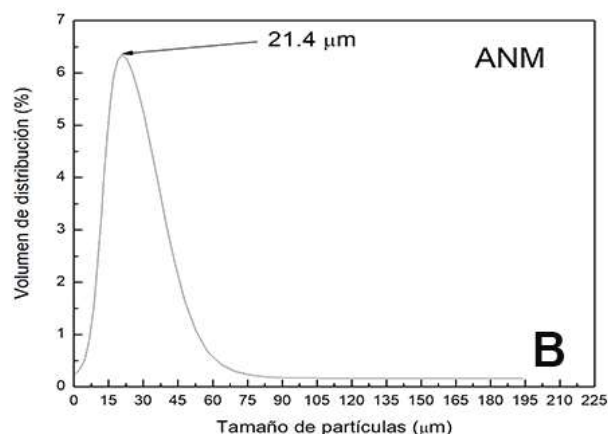
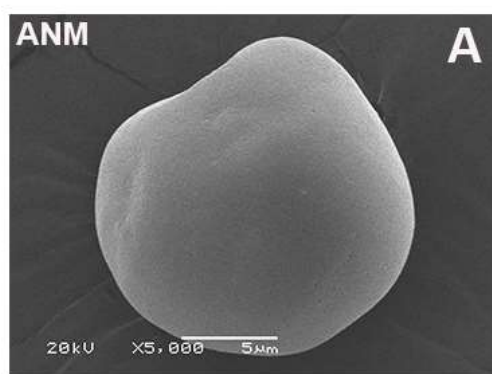


Figura 3.3 Micrografías electrónicas de barrido de A) Almidón nativo de maíz. C) Almidón modificado de maíz. Tamaño de partícula de B) ANM D) AMM

El tamaño del almidón de huaya nativo fue de 15.4 μm muy similar al reportado por Moo-Huchin (Moo-Huchin et al., 2020) donde el tamaño de los gránulos de almidón de huaya fue de 14.54 μm (Fig.3.2B). El tamaño del almidón nativo de huaya aumentó después de ser modificado con HDI, mostrando un tamaño de 20.9 μm (Fig.3.6D); De igual manera el almidón de maíz nativo aumentó de tamaño después de la modificación con HDI aumentando de 21.4 a 30.2 μm (Fig.3.3 C, D). El tamaño del granulo de ANM coincide con el rango de tamaño hallado por otros autores que va desde 15 a 25 μm (Medina & Salas, 2008). El aumento en el tamaño de partícula de los almidones al ser modificados con HDI se puede deber a la introducción de los grupos isocianatos en las cadenas de almidón según menciona Prieto-Méndez (Prieto-Méndez, 2010) al observar que las partículas de almidón de cebada aumentaron de tamaño al ser modificadas químicamente por acetilación

con vinil acetato (VA) y anhídrido acético (AA), pasando de 19 μm a 22 μm con VA y 104 μm con AA.

Lindeboom (Lindeboom et al., 2004) clasifica a los gránulos de almidón en grandes ($>25 \mu\text{m}$), medianos (10–25 μm) y muy pequeños ($<5 \mu\text{m}$), por lo que los gránulos de ANH, AMH y ANM pertenecen al grupo de tamaño mediano mientras que AMM pertenece al grupo de tamaño grande. El tamaño de los gránulos de los almidones es importante ya que afecta las propiedades fisicoquímicas y mecánicas al ser introducidas como relleno en películas de PLA, debido a que los gránulos pequeños tienen una mejor dispersión (Cabrera Sierra, 2015). Según la literatura se obtienen mejores resultados en las propiedades finales de un material compuesto polimérico cuando las partículas se encuentran homogéneamente dispersas en la matriz polimérica. Por otra parte, la capacidad de dispersión de las partículas en una matriz polimérica generalmente está en función de otros parámetros como la efectividad del mezclado, así como de grupos químicos afines entre el relleno y matriz polimérica. Por tanto, los gránulos de huaya modificados con HDI tendrían mejores beneficios comparados con los de maíz debido a que son de menor tamaño (Martínez Villadiego, Arias Tapia, Useche, & Escobar Macías, 2022).

3.4 ANÁLISIS FTIR DE ALMIDÓN NATIVO Y MODIFICADO

Los resultados del análisis de FTIR del almidón nativo de huaya (ANH) y almidón modificado de huaya (AMH) se muestran en la figura 3.4 (a). Asimismo, los espectros de infrarrojo del almidón nativo de maíz (ANM) y almidón modificado de maíz (AMM) se muestra en la figura 3.4.(b). La banda ancha presente alrededor de los 3000 y 3600 cm^{-1} y el pico a 1637 y 1640 cm^{-1} en ANH y ANM corresponden a las vibraciones de grupos hidroxilos libres, e intermolecularmente enlazados que forman parte de las cadenas de amilosa y amilopectina, estructuras propias del almidón (Moo-Huchin et al., 2020; Fang, Fowler, Tomkinson, & Hill, 2002). Los almidones nativos y modificados presentan picos a 2905, 2926 y 2927 cm^{-1} característicos de flexión y estiramiento de los grupos -CH asociados con el anillo de glucopiranososa. En la región de “huella dactilar” de los almidones se encuentran bandas a 1144, 1075, 1076 y 1007 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de los enlaces glucosa C-O-C. Los picos a 851, 761, 762 y 708 cm^{-1} en los almidones se atribuyen a las vibraciones

de estiramiento del anillo glucosa completo (Camas & Gonzalez, 2015; Chi et al., 2007; Moo-Huchin et al., 2020).

El espectro FTIR de AMH (Fig. 3.4a) y AMM (Fig. 3.4b) muestra los nuevos enlaces que han sido formados al reaccionar el almidón con el dissociato de hexametileno. La banda ancha de 3000 y 3600 cm^{-1} presente en los almidones nativos se volvió más estrecha para los almidones modificados indicando que se redujo la cantidad de grupos funcionales -OH, debido a que fueron sustituidos parcialmente por grupos -NH (Xiong, Zhang, et al., 2013). Según Camas (Camas & Gonzalez, 2015) el pico a 1574 cm^{-1} en AMH y 1576 cm^{-1} en AMM corresponde a la vibración de flexión de una amina secundaria que se formó por la reacción de los -OH en el almidón con los grupos isocianatos (-NCO) del HDI. La banda en 1619 y 1620 cm^{-1} presente en AMH y AMM respectivamente corresponde al grupo NH-(C=O) (Wilpiszewska & Szychaj, 2007). También, se encontró un pico a 2270 cm^{-1} en AMH y a 2268 cm^{-1} en AMM característico del grupo -NCO según reportan varios investigadores (Wilpiszewska & Szychaj, 2007; Xiong, Zhang, et al., 2013) al encontrar picos entre los 2254 y 2270 cm^{-1} en almidón de maíz y papa modificado con HDI.

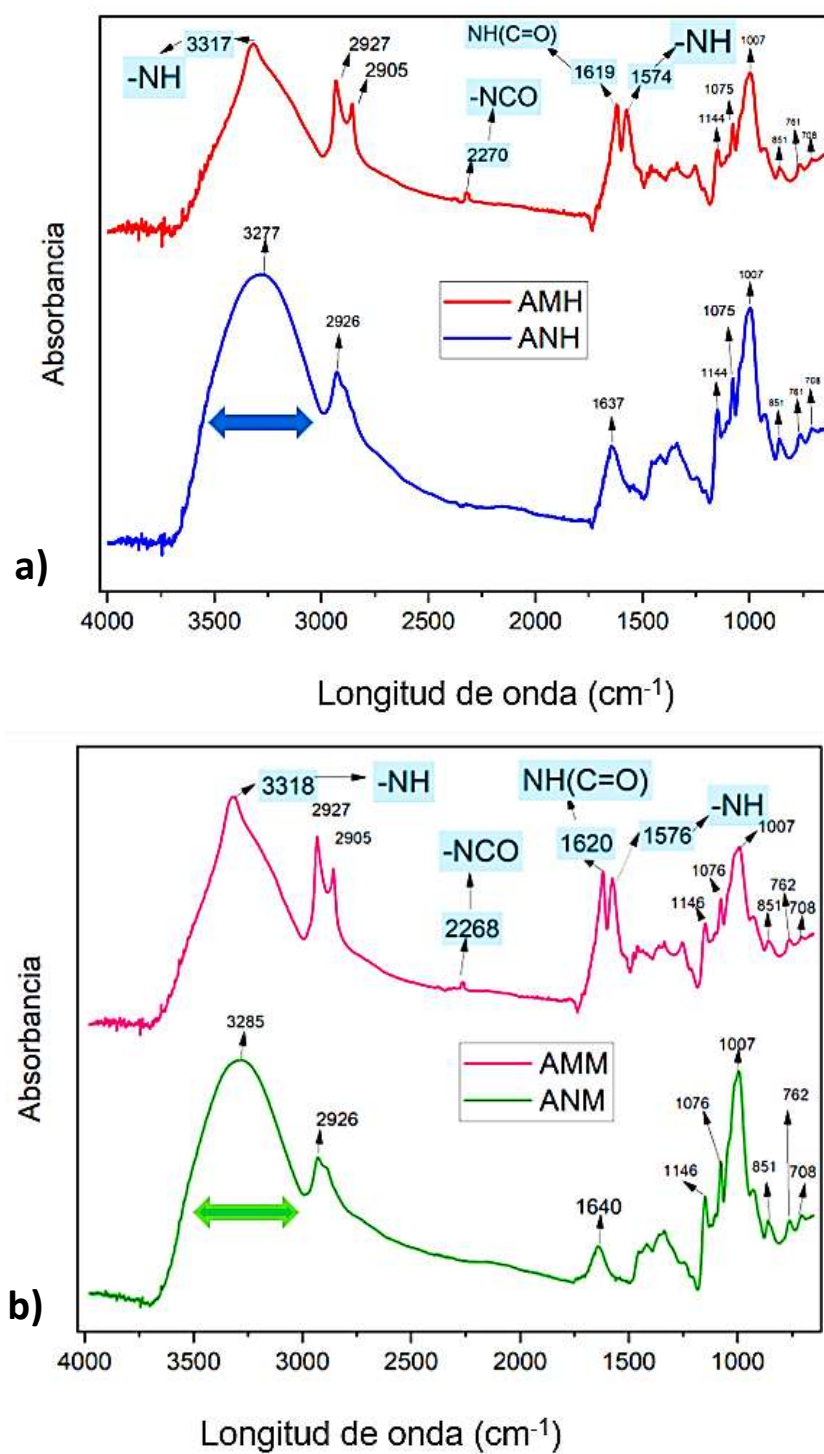


Figura 3.4 a) Espectros de FTIR del almidón nativo y modificado de huaya. b) Espectros de FTIR del almidón nativo y modificado de maíz.

Los resultados del análisis de FTIR de los almidones muestran la presencia de grupos isocianatos, lo cual da indicio de que posiblemente los grupos NCO se injertaron en la superficie de las partículas de almidón nativo para ambas fuentes de almidones. La figura 3.5 muestra el posible esquema de reacción química que ocurrió entre los grupos -OH del almidón y el grupo -NCO del HDI.

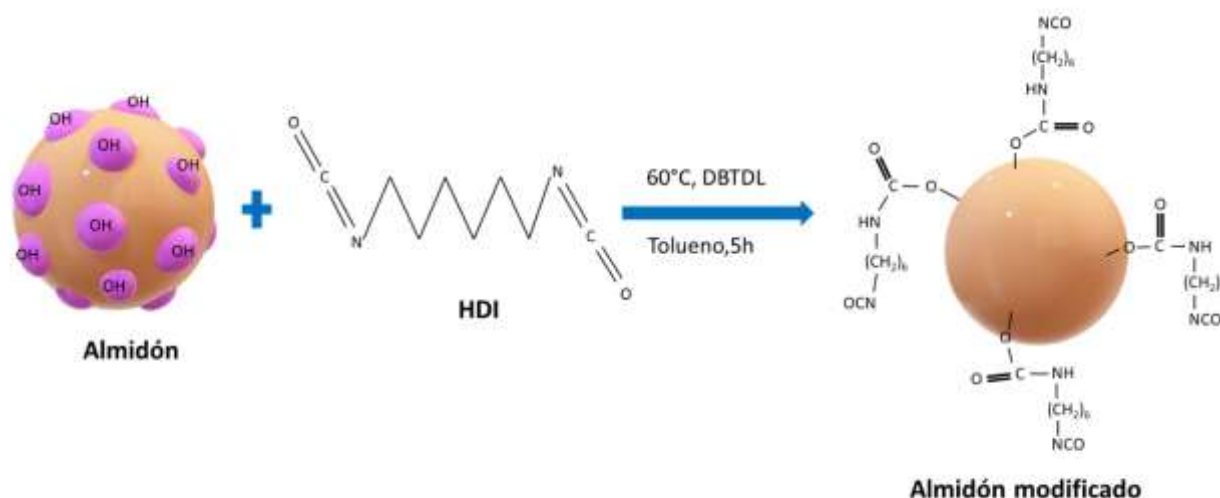


Figura 3.5 Esquema de la posible reacción de injerto del HDI al almidón nativo.

3.5 ANÁLISIS DE FTIR DE ACEITE DE AGUACATE EPOXIDADO Y SIN EPOXIDAR

Los resultados del análisis de FTIR del aceite de aguacate epoxidado (AE) y sin epoxidar (AG) se muestra en la figura 3.6. En el espectro de FTIR se observa un pico localizado a 3007 cm^{-1} para AG, que corresponde a las vibraciones de estiramiento $\text{C}=\text{C}-\text{H}$, este pico no está presente en AE, lo cual puede indicar que gran parte de las insaturaciones $\text{C}=\text{C}$ presente en las cadenas de los triglicéridos han participado en la reacción de epoxidación (Camas & Gonzalez, 2015; Janković, Sinadinović-Fišer, Govedarica, Pavličević, & Budinski-Simendić, 2017; Tavassoli-Kafrani, van de Voort, & Curtis, 2017). En ambos aceites se encontraron picos a 2954 y 2923 cm^{-1} , característicos de vibraciones de estiramiento asimétrica del grupo funcional metilo (CH_3) y metileno (CH_2) respectivamente. El pico a 2850 cm^{-1} corresponde a las vibraciones simétricas de estiramiento del CH_2 . El pico a 1744 cm^{-1} indica que el grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$ no sufrió alteraciones durante la reacción de

epoxidación. Los picos a 1461 y 1377 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de flexión asimétrica y simétrica del CH_3 . La banda localizada a 1154 cm^{-1} pertenece a vibraciones de la cadena $-\text{C}-\text{C}-$. La longitud a 1100 cm^{-1} corresponde al estiramiento de $-\text{C}-\text{O}-$ de alcohol secundario. El pico a 963 cm^{-1} se atribuye a vibraciones trans C-H fuera del plano. Asimismo, la longitud a 722 cm^{-1} es característico de flexión fuera del plano del grupo alcohol (Camas & Gonzalez, 2015; Coates, 2000).

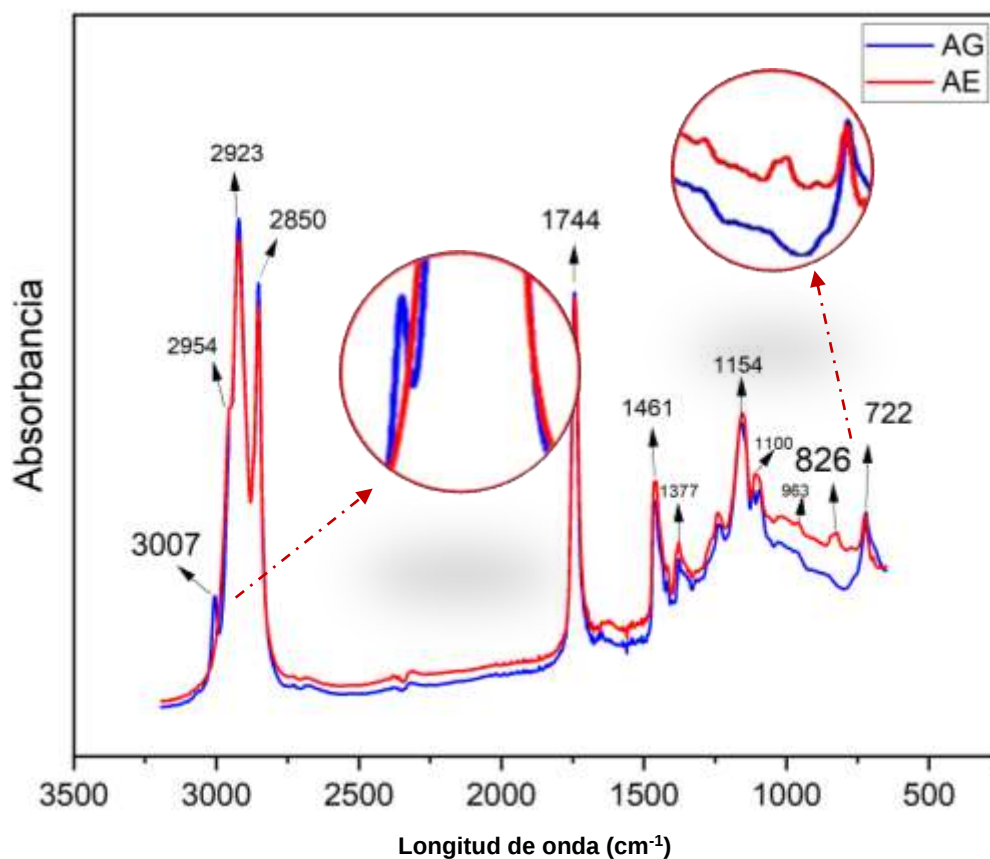


Figura 3.6 Espectros de infrarrojo del aceite de aguacate epoxidado (AE) y sin epoxidar (AG).

El pico localizado a 826 cm^{-1} en AE posiblemente se debe a la presencia de grupos epoxi según Janković (Janković et al., 2017) al observar una banda similar entre los 823 y 845 cm^{-1} en el espectro de FTIR de aceite de soya epoxidado con ácido peracético. Tavassoli-Kafrani y Coates (Tavassoli-Kafrani et al., 2017) mencionan que los grupos epoxi absorben

radiación infrarroja entre $890\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ y normalmente las señales que presenta son muy débiles.

Los resultados obtenidos del análisis de FTIR proporciona indicio de que la reacción de epoxidación posiblemente se llevó a cabo. Donde, posiblemente el ácido peracético formado *in situ* a partir de ácido acético y peróxido de hidrógeno, epoxidó los dobles enlaces $\text{C}=\text{C}$ presentes en los triglicéridos insaturados del aceite de aguacate. La figura 3.7 esquematiza la posible reacción de epoxidación. Dónde: Ia) Es una reacción reversible de ácido acético y peróxido de hidrógeno catalizada por ácido produciendo ácido paracético y agua. IIa) El ácido paracético formado *in situ* epoxida espontáneamente los dobles enlaces presentes en los triglicéridos insaturados, mientras que el ácido acético es recuperado (Janković et al., 2017; Sinadinović-Fišer et al., 2012; Goud et al., 2007).

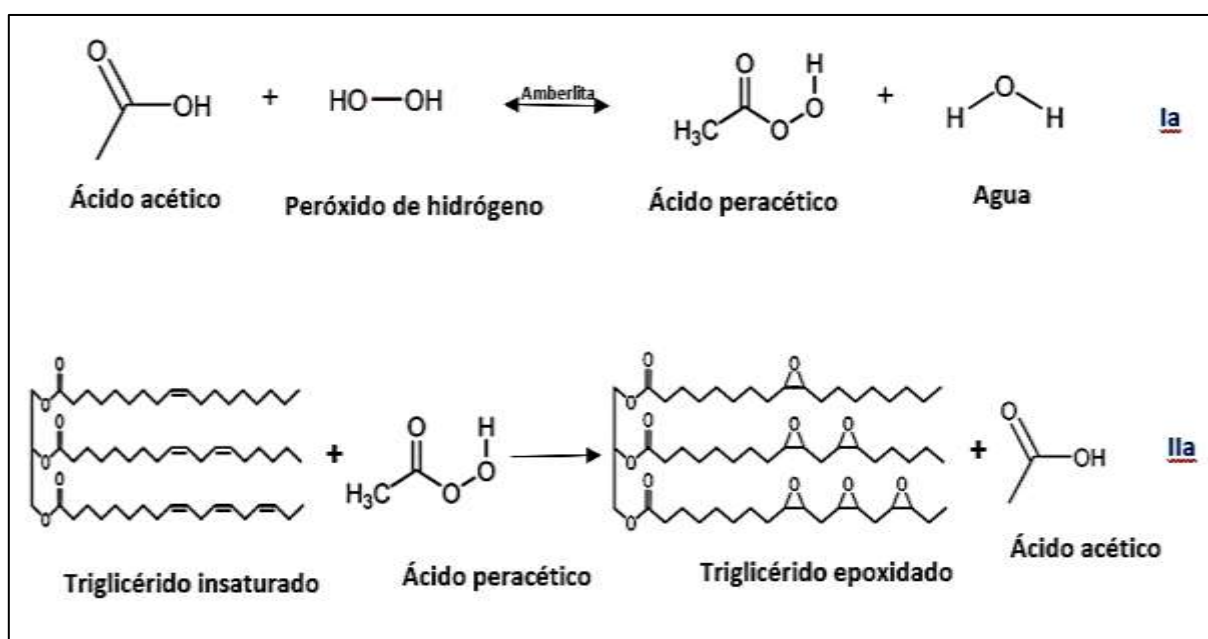


Figura 3.7 Esquema de la posible reacción de epoxidación del aceite vegetal (Janković et al., 2017; Sinadinović-Fišer et al., 2012; Goud et al., 2007).

Los resultados de FTIR proporcionan indicio de que las modificaciones químicas realizadas al almidón de huaya y aceite de aguacate se llevaron a cabo.

El almidón de huaya modificado con HDI y el aceite de aguacate epoxidado podrían usarse para mejorar la compatibilidad de compuestos de PLA y almidón debido a las reacciones químicas que los grupos químicos formados en la modificación puedan efectuar en el proceso de formación de películas de PLA. La figura 3.8 muestra el posible esquema de reacción química que puede ocurrir en películas de PLA y el almidón de huaya modificado con HDI compatibilizadas con aceite de aguacate epoxidado. Los grupos epoxi en AE pueden reaccionar químicamente con los grupos isocianatos del almidón injertado con HDI y los grupos finales de ácido carboxílico del PLA, formando una región compatible entre PLA y almidón de huaya, uniendo de esta manera los componentes de la mezcla (Camas & Gonzalez, 2015; Xiong, Yang, et al., 2013).

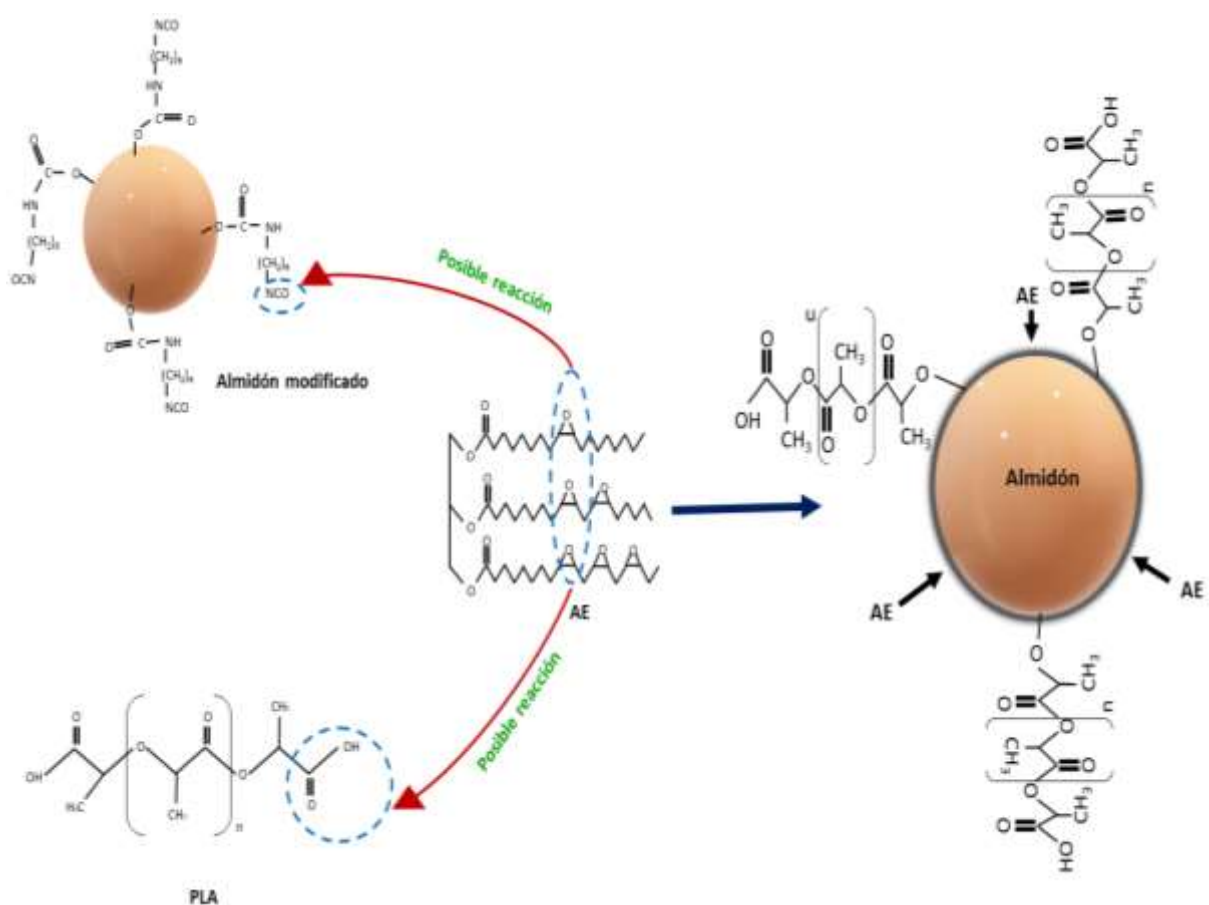


Figura 3.8 Posible esquema de reacción química entre el PLA/Almidón de huaya injertado con HDI y aceite de aguacate epoxidado.

3.6 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) DE ALMIDÓN NATIVO Y MODIFICADO

El comportamiento térmico de los almidones nativos y modificados de huaya y maíz se muestra en el perfil típico TG y su primera derivada DTG en función de la temperatura (Figura 3.9 y 3.10).

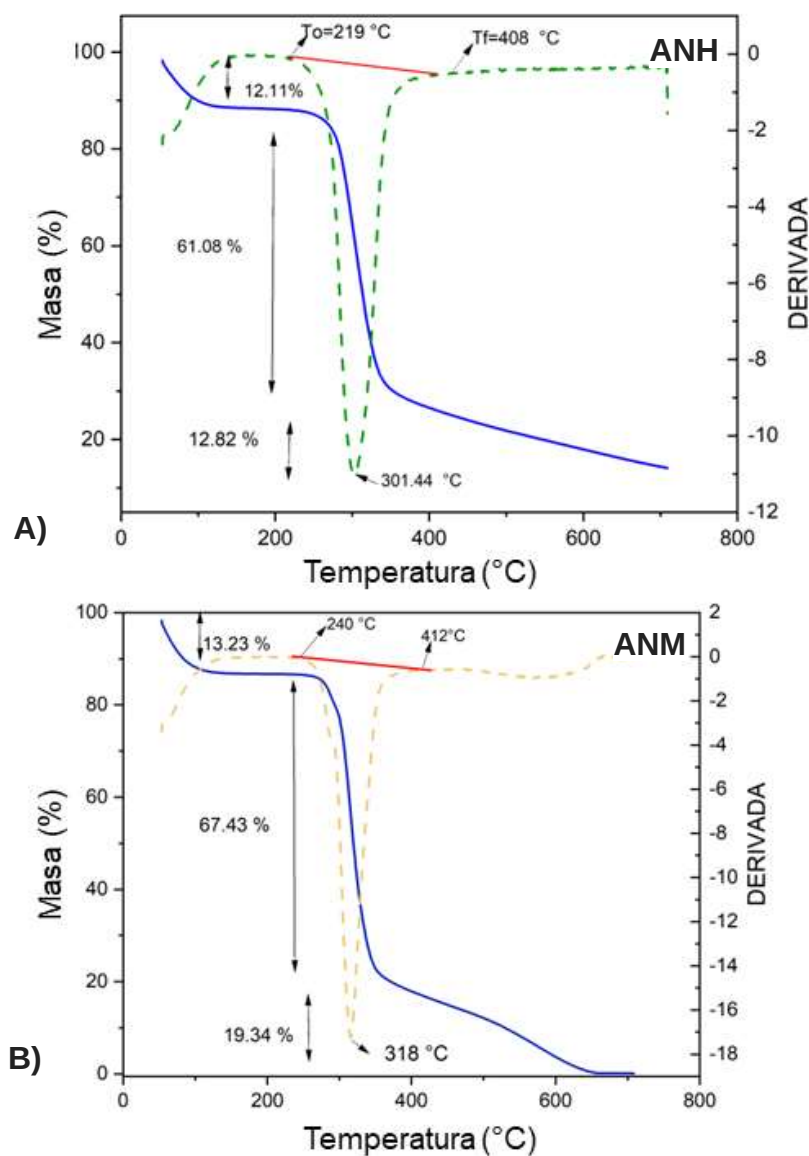


Figura 3.9 Termogramas de TGA. A) Almidón nativo de huaya B) Almidón nativo de maíz.

La curva termogravimétrica (TG) de los almidones muestra la evaporación de agua presente en los polisacáridos alrededor de los 100 °C provocando la pérdida de masa aproximadamente en un 12 % en almidón nativo de huaya (Figura 3.9 A), 11 % en almidón modificado de huaya (Figura 3.10 A), 13 % en almidón nativo de maíz (Figura 3.9 B) y 12% en almidón modificado de maíz (Figura 3.10 B). El contenido de humedad en los almidones nativos es ligeramente mayor que en los modificados.

Durante la segunda etapa ocurre la degradación principal que corresponde a la pérdida de masa principalmente por la degradación de las macromoléculas de amilosa y amilopectina que componen el almidón. Durante la descomposición, la rotura de la cadena principal sucede cuando se rompen los enlaces C-C-H, C-O y C-C. Los compuestos gaseosos resultantes de la degradación consisten principalmente en H₂O, CO y CO₂ y compuestos en menor cantidad como CH₄ y C₂H₄ (Álzate Carvajal, Quintero Castaño, & Lucas Aguirre, 2013). Para ANH (Figura 3.9 A) la segunda etapa de descomposición ocurre aproximadamente a partir de los 219°C y finaliza alrededor de los 408°C con una temperatura máxima de descomposición alrededor de los 301°C como se observa en la curva DTG. El almidón de huaya nativo ha reducido su masa un 73 % en esta etapa. En AMH la T_o, T_p y T_f han aumentado, la máxima pérdida de masa ocurre alrededor de 230 a 425°C con una temperatura pico cerca de los 307°C. La masa del almidón modificado de huaya ha disminuido un 73.43 % (Figura 3.10A). La temperatura máxima de degradación de almidón modificado de huaya es mayor al reportado por Velasco & Fernández (Velasco & Fernández, 2013) para almidón de yuca modificado por hidroxipropilación con aproximadamente 144 °C y ligeramente menor al informado por Hosseinpourpia (Hosseinpourpia et al., 2018) para almidón de guisante modificado con diisocianato de isoforona (IPDI) que presentó una T_p de cerca de los 316°C.

Así mismo, para el almidón de maíz nativo la segunda etapa ocurre aproximadamente a partir de 240 °C y finaliza alrededor de 415°C con una temperatura pico cercana a 301°C reduciendo su masa a 80 % como se observa en la figura 3.9B. En AMM este evento de descomposición comienza cerca de 252°C y finaliza aproximadamente a 370°C, con una temperatura pico al 305°C y una pérdida de masa de 81 % (Figura 3.10 B).

Según Cabrera (Cabrera Sierra, 2015) la degradación de un almidón ocurre en un intervalo de 306-325°C. Por lo que el almidón modificado de huaya se sitúa dentro de este intervalo

de temperatura. El almidón de huaya modificado con HDI presenta potencial para ser usado como relleno en películas de PLA ya que presentó propiedades térmicas comparables al almidón de maíz modificado con HDI. La estabilidad térmica que mostró el almidón modificado de huaya favorece su procesamiento térmico, en especial para evitar su descomposición térmica que resultaría en la pérdida de sus propiedades mecánicas (Zhang et al., 2007). Lo cual es importante al momento de elaborar las películas ya que el almidón modificado utilizado como relleno en películas de PLA contribuiría concediendo buenas propiedades mecánicas y térmicas al material compuesto.

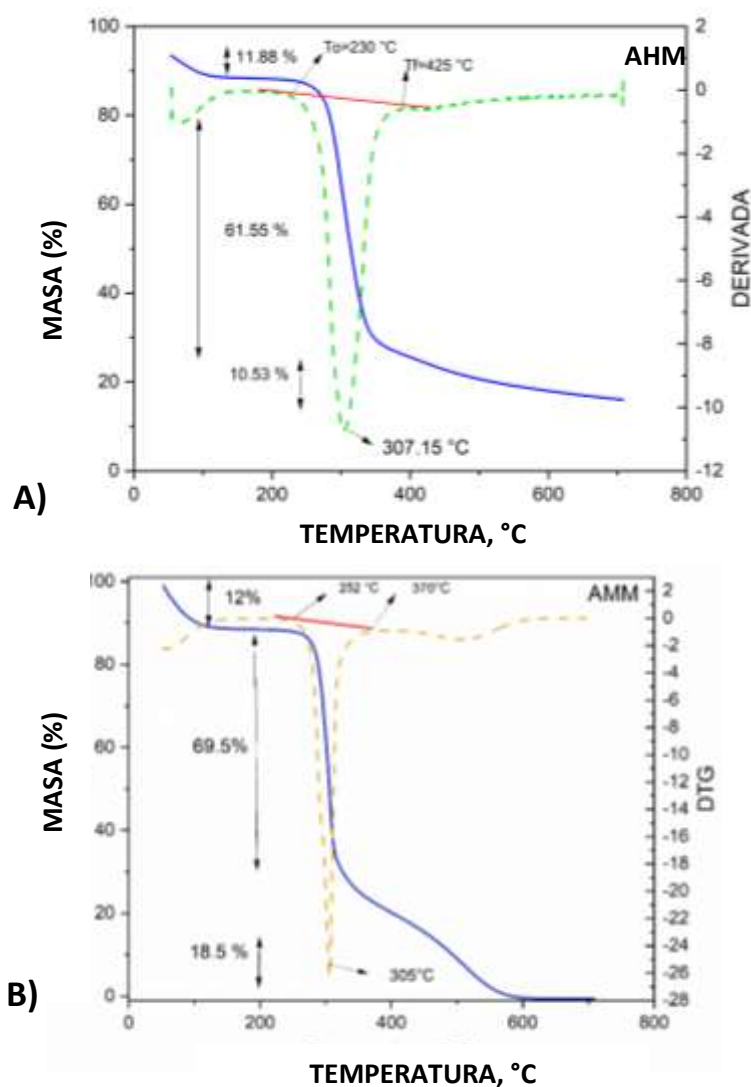


Figura 3.10 Termogramas de TGA. A) Almidón modificado de huaya B) Almidón modificado de maíz.

Por otra parte, el aumento en la T_o en AMH y AMM con respecto a los almidones nativos indica que la modificación química con disocianato de hexametileno mejora la estabilidad térmica de los almidones. Esto se debe a que se requiere más energía para que las cadenas moleculares del biopolímero comiencen a ser dañadas debido a que las partículas del almidón modificado son de mayor tamaño, más voluminosas y con cadenas pendants de HDI injertadas sobre su superficie (Figura 3.5), por tanto, primero se tiene que degradar esas cadenas de HDI para llegar a la cadena principal (Benavides Rodríguez, Sibaja Ballester, Vega Baudrit, Camacho Elizondo, & Madrigal Carballo, 2010). Resultados similares fueron reportados por Hosseinpourpia (Hosseinpourpia et al., 2018) al modificar almidón de guisante y dextrina de guisante modificadas con IPDI. Valodkar y Thakore (Valodkar & Thakore, 2010) también reportaron una mejor estabilidad térmica en nanopartículas de almidón de maíz ceroso modificado con diisocianato de 1,4-hexametileno.

Por otro lado, el almidón de maíz modificado presentó una disminución de su T_p y del intervalo de temperatura de descomposición principal, mientras que el almidón de huaya modificado presentó un pico de temperatura y un intervalo de temperatura mayor de degradación. Esto debido a que existe una diferencia en la velocidad de degradación de la amilosa y amilopectina causada por el distinto grado de interacción con las cadenas de HDI (Huang et al., 2020; Avilés, 2006). Siendo estas interacciones intermoleculares más fuertes en el almidón de huaya modificado. Senna (Huang et al., 2020; Senna, Mohamed, Shehab-Eldin, & El-Hamouly, 2012) menciona que la estabilidad térmica de cualquier material polimérico está determinada en gran medida por la fuerza de los enlaces covalentes entre los átomos que forman las moléculas del polímero.

Por otra parte, las diferencias en la T_o del almidón nativo de huaya y maíz se deben posiblemente a las diferencias en el contenido de amilosa y amilopectina (Avilés, 2006). Siendo el contenido de amilosa del 32.12% en almidón de huaya y de aproximadamente 27.33% en almidón de maíz según lo reportado por Moo-Huchin (Moo-Huchin et al., 2020) y Quiñonez (Quiñonez, 2015) respectivamente. El almidón de huaya nativo comienza a degradarse a una temperatura menor debido a que su contenido de amilosa es mayor en comparación con el almidón de maíz. Avilés (Avilés, 2006) informa que la amilosa al poseer una estructura lineal se degrada a una temperatura menor. La T_o del almidón de huaya y

maíz nativo coinciden con lo reportado por Moo-Huchin (Moo-Huchin et al., 2020) y Pérez-Pacheco (Pérez-Pacheco et al., 2014) donde el almidón de maíz presenta una T_o mayor al almidón de huaya.

Finalmente, a temperaturas mayores a 400 °C el ANH, AMH, ANM y AMM sufren un proceso de carbonización mediante pirólisis resultando en la formación de residuos de carbono (Tian, Li, Xu, & Jin, 2011).

En las figuras 3.9A y 3.10A se observa que el almidón de huaya nativo y modificado tiene aproximadamente 13.99 y 16.04 % de residuos, respectivamente, alrededor de los 600°C. Estos residuos corresponden a la parte inorgánica de la muestra, es decir, minerales que no sufren pirólisis. La presencia de esos residuos se debe posiblemente a que el almidón de huaya fue extraído por el método de remojo alcalino con NaOH donde esas sales no fueron eliminadas completamente en el proceso de lavado del almidón (Álzate Carvajal et al., 2013). Por el contrario, el almidón de maíz no presentó residuos, esto debido a que fue adquirido como reactivo con alto grado de pureza.

3.7 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO ACEITE DE AGUCATE EPOXIDADO Y SIN EPOXIDAR

La estabilidad térmica del aceite de aguacate epoxidado (AE) y sin epoxidar (AG) se observa en la figura 3.11.

La curva DTG (Figura 3.11 b) muestra que AE es térmicamente más estable que AG ya que AE tiene una T_o de 278 °C y una T_f de 421°C mayor a la T_o (269°C) y T_f (425°C) de AG. Este incremento en la estabilidad térmica del aceite epoxidado puede ser atribuido a la eliminación de insaturaciones presentes en las cadenas hidrocarbonadas de los ácidos grasos del aceite de aguacate sin epoxidar según Borugadda y Jin (Borugadda & Goud, 2014; Jin & Park, 2008) al reportar resultados similares en aceite de ricino y soja epoxidado.

Ortega (Ortega-Toro, López-Córdoba, & Avalos-Belmontes, 2021), Lerma (Lerma-Canto, Gomez-Caturla, Herrero-Herrero, Garcia-Garcia, & Fombuena, 2021) y Sricharoenchaikul (Sricharoenchaikul & Atong, 2009) informan que los ésteres de aceites vegetales con contenido de ácidos grasos saturados y monoinsaturados influyen positivamente siendo térmicamente más estables que los que contienen ácidos grasos poliinsaturados, por lo que

pueden ser más fáciles de manipular a temperaturas altas sin que sufran algún tipo de degradación que provoque una pérdida de masa considerable.

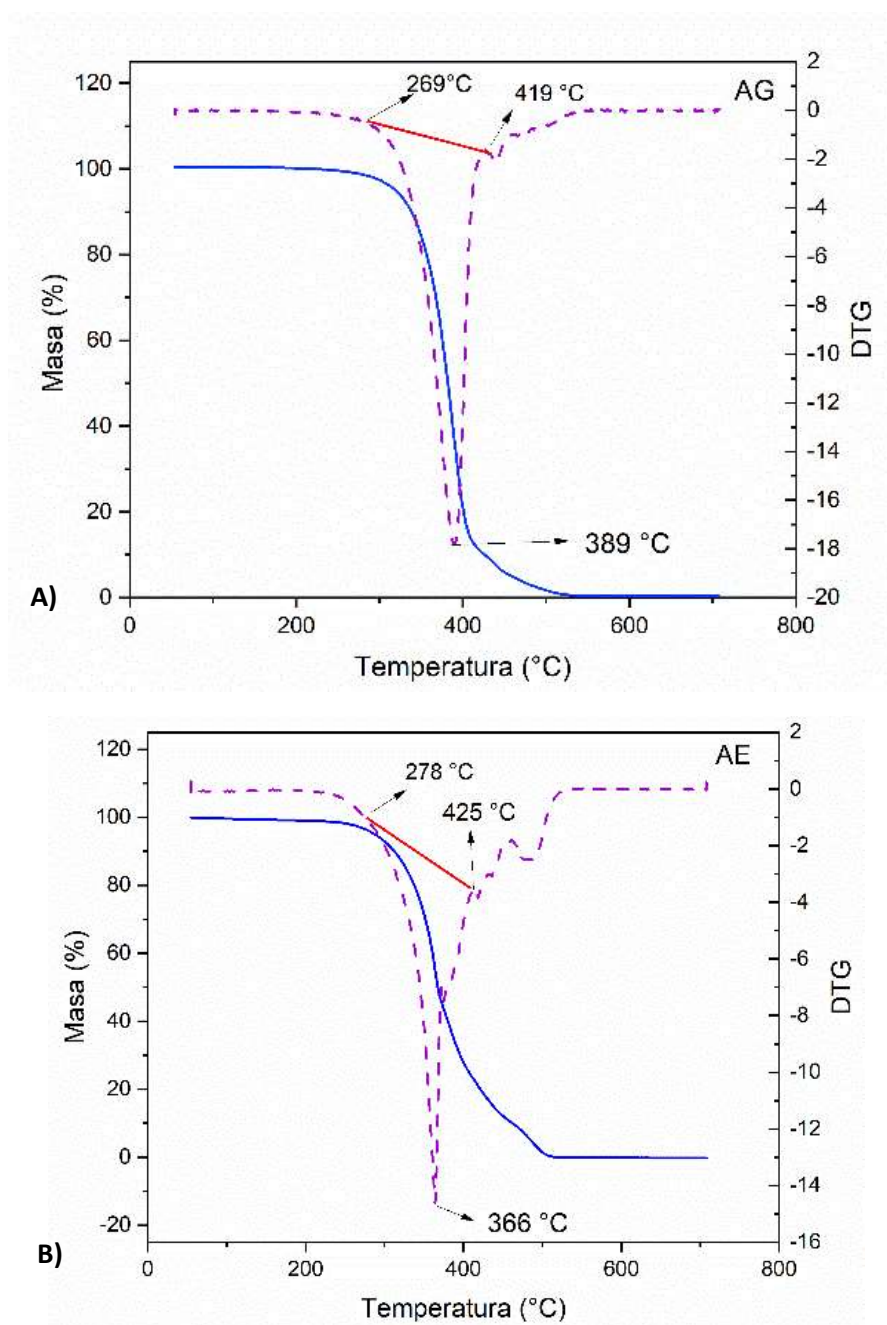


Figura 3.11 Análisis termogravimétrico de A) Aceite de aguacate sin epoxidar B) Aceite de aguacate epoxidado.

La figura 3.11 muestra que los aceites tienen un porcentaje de humedad despreciable, lo cual es beneficioso porque indica baja o nula preocupación por el crecimiento de microorganismos, así como de reacciones no deseadas con otros compuestos que provoquen algún tipo de degradación hidrolítica que afecte las propiedades del material final al que se desee incorporar el aceite. La degradación principal de AG y AE conlleva a la pérdida de masa alrededor de 90%. Esta etapa tiene una temperatura máxima de descomposición de 389 °C en AG y de 366 °C en AE. El aceite de aguacate epoxidado parece ser relativamente estable a temperaturas inferiores a 250°C. El aceite de aguacate epoxidado presenta propiedades térmicas similares al aceite de soya epoxidado (ESO) ya que según Sun y Liu (Liu & Erhan, 2010; Sun et al., 2013) ESO tiene una temperatura de degradación máxima arriba de los 340°C y es estable a temperaturas inferiores de 220°C

Para AE la pérdida de masa involucra la descomposición del aceite oxigenado en hidrocarburos de bajo peso molecular, CO₂ y CO (Borugadda & Goud, 2014). La última etapa de descomposición donde ocurre la carbonización de los compuestos hidrocarbonados conlleva a la pérdida de masa alrededor de un 10% en AG y AE (Salazar Vega, 2022; Tian et al., 2011).

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

La modificación química del almidón con HDI causó cambios en la apariencia de la superficie de las partículas de almidón, además de un incremento en el tamaño del gránulo según los resultados obtenidos de las técnicas de SEM y tamaño de partícula, respectivamente.

El análisis de FTIR confirmó la presencia grupos NCO y -NH correspondientes al HDI injertado en las superficies del gránulo de almidón lo cual da indicio de que la reacción de injerto se llevó a cabo.

La epoxidación del aceite de aguacate provocó la formación del anillo epoxi en las cadenas insaturadas del aceite según el análisis de FTIR al encontrar picos indicativos de grupos epoxi, lo cual da indicio de que la reacción de epoxidación se llevó a cabo.

La modificación química de los almidones y aceite influyen en el comportamiento térmico incrementando temperaturas de degradación principal. El almidón de *Melicoccus bijugatus jac* modificado con HDI es recomendable para ser utilizado como sustituto de rellenos provenientes de fuentes convencionales en la elaboración de biopelículas de PLA ya que presentó propiedades térmicas comparables al almidón de maíz modificado con HDI. La estabilidad térmica que mostró el almidón modificado de huaya favorece su procesamiento térmico, en especial para evitar su descomposición térmica que resultaría en la pérdida de sus propiedades mecánicas. El aceite de aguacate epoxidado muestra características adecuadas para usarse como un compatibilizante reactivo de base biológica para la elaboración de materiales compuestos de PLA y almidón-g-HDI. Debido a que los grupos epoxi en AE pueden reaccionar químicamente con los grupos isocianatos del almidón injertado con HDI y los grupos finales de ácido carboxílico del PLA, uniendo de esta manera los componentes de la mezcla y formando así un compuesto compatible. Las características térmicas y químicas que los almidones y aceite modificados mostraron, los hacen candidatos para mejorar la compatibilidad en películas biodegradables de almidón y PLA. Se recomienda continuar con la investigación hacia la formulación de las biopelículas.

BIBLIOGRAFÍA

- Ahmad, E. E. M., & Luyt, A. S. (2012). Morphology, thermal, and dynamic mechanical properties of poly(lactic acid)/sisal whisker nanocomposites. *Polymer Composites*, 33(6), 1025-1032. doi: <https://doi.org/10.1002/pc.22236>
- Alba, E. R., Dubón, A. E. B., López, H. E. G., Godoy, C. A. K., Mérida, J. B. S., Hernández, E. M. T., ... & Richa, A. M. (2021). La Ciencia de los Polímeros Biodegradables. *JÓVENES EN LA CIENCIA*, 10.
- Alberto, J., Ortega, A., Valdez, L., Huerta, C., Elena, M., Cassellis, R., . . . Zavala, M. (2011). Efecto de diferentes métodos de extracción sobre el perfil de ácidos grasos en el aceite de aguacate (Persea americana Mill. var. Hass). *Revista Venezolana de Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 2(2), 263-276.
- Álzate Carvajal, E., Quintero Castaño, V., & Lucas Aguirre, J. (2013). Determination of compositional and thermal properties of flour and starch of chachafruto (Erytina Edulis Triana Ex Micheli). *Revista Temas Agrarios*, 18(2), 21-35.
- Ariza Arroyo, R. (2022). Desarrollo y caracterización de compuestos de alto rendimiento medioambiental basados en ácido poliláctico y residuos de piel de cítricos.
- Avilés, G. R. (2006). Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. *Ingeniería y ciencia*, 2(4), 5-28.
- Awale, R. J., Ali, F. B., Azmi, A. S., Puad, N. I. M., Anuar, H., & Hassan, A. (2018). Enhanced Flexibility of Biodegradable Polylactic Acid/Starch Blends Using Epoxidized Palm Oil as Plasticizer. *Polymers*, 10(9), 977.
- Barikani, M., & Mohammadi, M. (2007). Synthesis and characterization of starch-modified polyurethane. *Carbohydrate Polymers*, 68(4), 773-780. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.08.017>
- Bastioli, C. (2001). Global Status of the Production of Biobased Packaging Materials. *Starch - Stärke*, 53(8), 351-355. doi: [https://doi.org/10.1002/1521-379X\(200108\)53:8<351::AID-STAR351>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1521-379X(200108)53:8<351::AID-STAR351>3.0.CO;2-R)
- Becchi, D. M., de Luca, M. A., Martinelli, M., & Mitidieri, S. (2011). Organic-Inorganic Coatings Based on Epoxidised Castor Oil/APTES/TEOS. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88(1), 101-109. doi: 10.1007/s11746-010-1651-5

- Benavides Rodríguez, L., Sibaja Ballesteros, M., Vega Baudrit, J., Camacho Elizondo, M., & Madrigal Carballo, S. (2010). Estudio cinético de la degradación térmica de quitina y quitosano de camarón de la especie "Heterocarpus vicarius" empleando la técnica termogravimétrica en modo dinámico.
- Biresaw, G., & Carriere, C. J. (2004). Compatibility and mechanical properties of blends of polystyrene with biodegradable polyesters. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35(3), 313-320. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2003.09.020>
- Borbor Tomalá, J. A., & Mejía Bajaña, J. D. (2022). *Desarrollo de una película biodegradable mediante los almidones de camote (Ipomoea batatas) y remolacha (Beta vulgaris) para el recubrimiento de hortalizas*. Universidad de Guayaquil. Facultad de Ciencias Químicas.
- Borugadda, V. B., & Goud, V. V. (2014). Epoxidation of Castor Oil Fatty Acid Methyl Esters (COFAME) as a Lubricant base Stock Using Heterogeneous Ion-exchange Resin (IR-120) as a Catalyst. *Energy Procedia*, 54, 75-84. doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.249>
- Buschow, K. J., Cahn, R. W., Flemings, M. C., Ilshner, B., Kramer, E. J., & Mahajan, S. (2004). Encyclopedia of materials: science and technology. *MRS Bulletin*, 29(7), 512-512.
- Cabrera Sierra, M. (2015). *Obtención y caracterización de un material compuesto biodegradable a partir de mezclas de ácido poli láctico (PLA) y almidón de brosimum alicastrum sw*. Tesis de Maestría, Unidad de Materiales Poliméricos, Centro de Investigación
- CAMAS, K. L., & GONZALEZ, A. V. (2015). Efecto de la incorporación de aceite de ricino epoxidado sobre las propiedades químicas, físicas y mecánicas de mezclas PLA/almidón.
- Coates, J. (2000). Interpretation of infrared spectra, a practical approach.
- Cornejo Reyes, G. V., Marinero Orantes, E. A., Funes Guadrón, C. R., & Toruño, P. J. (2020). Biopolímeros para uso agro industrial: Alternativa sostenible para la elaboración de una película de almidón termo plástico biodegradable.
- Chel-Guerrero, L. D., Sauri-Duch, E., Fragoso-Serrano, M. C., Pérez-Flores, L. J., Gómez-Olivares, J. L., Salinas-Arreortua, N., . . . Mendoza-Espinoza, J. A. (2018).

- Phytochemical profile, toxicity, and pharmacological potential of peels from four species of tropical fruits. *Journal of medicinal food*, 21(7), 734-743.
- Chi, H., Xu, K., Xue, D., Song, C., Zhang, W., & Wang, P. (2007). Synthesis of dodecenyl succinic anhydride (DDSA) corn starch. *Food Research International*, 40(2), 232-238. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2006.09.013>
- de Castro, D. S., dos Santos Moreira, I., de Melo Silva, L. M., Lima, J. P., da Silva, W. P., Gomes, J. P., & de Figueirêdo, R. M. F. (2019). Isolation and characterization of starch from pitomba endocarp. *Food Research International*, 124, 181-187. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.06.032>
- Eerlingen, R. C., & Delcour, J. A. (1995). Formation, analysis, structure and properties of type III enzyme resistant starch. *Journal of Cereal Science*, 22(2), 129-138. doi: [https://doi.org/10.1016/0733-5210\(95\)90042-X](https://doi.org/10.1016/0733-5210(95)90042-X)
- Estrada-León, R. J., Moo-Huchin, V. M., Ríos-Soberanis, C. R., Betancur-Ancona, D., May-Hernández, L. H., Carrillo-Sánchez, F. A., . . . Pérez-Pacheco, E. (2016). The effect of isolation method on properties of parota (*Enterolobium cyclocarpum*) starch. *Food Hydrocolloids*, 57, 1-9. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.01.008>
- Fang, J. M., Fowler, P. A., Tomkinson, J., & Hill, C. A. S. (2002). The preparation and characterisation of a series of chemically modified potato starches. *Carbohydrate Polymers*, 47(3), 245-252. doi: [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(01\)00187-4](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(01)00187-4)
- Flores, M., Saravia, C., Vergara, C. E., Avila, F., Valdés, H., & Ortiz-Viedma, J. (2019). Avocado Oil: Characteristics, Properties, and Applications. *Molecules*, 24(11), 2172.
- Fonseca-García, A., Osorio, B. H., Aguirre-Loredo, R. Y., Calambas, H. L., & Caicedo, C. (2022). Miscibility study of thermoplastic starch/polylactic acid blends: Thermal and superficial properties. *Carbohydrate Polymers*, 293, 119744. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119744>
- Frech, C. B. (2002). *Green Plastics: An Introduction to the New Science of Biodegradable Plastics* (Stevens, ES): ACS Publications.
- George, A., Sanjay, M. R., Srisuk, R., Parameswaranpillai, J., & Siengchin, S. (2020). A comprehensive review on chemical properties and applications of biopolymers and their composites. *International journal of biological macromolecules*, 154, 329-338.
- Goud, V. V., Patwardhan, A. V., Dinda, S., & Pradhan, N. C. (2007). Kinetics of epoxidation of jatropha oil with peroxyacetic and peroxyformic acid catalysed by acidic ion

- exchange resin. *Chemical Engineering Science*, 62(15), 4065-4076. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.04.038>
- Gravier Rodriguez, G., & Jurado Basante, S. (2022). Evaluación de la inclusión de las antocianinas en biopelículas inteligentes elaboradas a partir de ácido poliláctico (PLA) y materiales compuestos con fibras naturales.
- Gross, R. A., & Kalra, B. (2002). Biodegradable polymers for the environment. *Science*, 297(5582), 803-807.
- Guan, J., & Hanna, M. A. (2004). Extruding Foams from Corn Starch Acetate and Native Corn Starch. *Biomacromolecules*, 5(6), 2329-2339. doi: 10.1021/bm049512m
- Gunti, R., Ratna Prasad, A. V., & Gupta, A. V. S. S. K. S. (2018). Mechanical and degradation properties of natural fiber-reinforced PLA composites: Jute, sisal, and elephant grass. *Polymer Composites*, 39(4), 1125-1136. doi: <https://doi.org/10.1002/pc.24041>
- Herrera-Franco, P. J., & Valadez-González, A. (2004). Mechanical properties of continuous natural fibre-reinforced polymer composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35(3), 339-345. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2003.09.012>
- Herrera, M. E. T. (2015). Evaluación del almidón de papa como floculante para el tratamiento de aguas residuales domésticas. *Revista@ limentech, Ciencia y Tecnología. ISSN*, 1692-7125.
- Holguin Cardona, J. S. (2019). *Obtención de un bioplástico a partir de almidón de papa*. Fundación Universidad de América.
- Hosseinpourpia, R., Echart, A. S., Adamopoulos, S., Gabilondo, N., & Eceiza, A. (2018). Modification of Pea Starch and Dextrin Polymers with Isocyanate Functional Groups. *Polymers*, 10(9), 939.
- Huang, S., Kong, X., Xiong, Y., Zhang, X., Chen, H., Jiang, W., . . . Ren, C. (2020). An overview of dynamic covalent bonds in polymer material and their applications. *European Polymer Journal*, 141, 110094.
- Huneault, M. A., & Li, H. (2007). Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. *Polymer*, 48(1), 270-280. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.11.023>

- Hwang, S. W., Shim, J. K., Selke, S., Soto-Valdez, H., Rubino, M., & Auras, R. (2013). Effect of Maleic-Anhydride Grafting on the Physical and Mechanical Properties of Poly(L-lactic acid)/Starch Blends. *Macromolecular Materials and Engineering*, 298(6), 624-633. doi: <https://doi.org/10.1002/mame.201200111>
- Jandas, P. J., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2013). Surface treated banana fiber reinforced poly (lactic acid) nanocomposites for disposable applications. *Journal of Cleaner Production*, 52, 392-401. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.03.033>
- Jang, W. Y., Shin, B. Y., Lee, T. J., & Narayan, R. (2007). Thermal Properties and Morphology of Biodegradable PLA/Starch Compatibilized Blends. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 13(3), 457-464.
- Janković, M., Sinadinović-Fišer, S., Govedarica, O., Pavličević, J., & Budinski-Simendić, J. (2017). Kinetics of soybean oil epoxidation with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion exchange resin: pseudo-homogeneous model. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 23(1), 97-111.
- Jin, F.-L., & Park, S.-J. (2008). Thermomechanical behavior of epoxy resins modified with epoxidized vegetable oils. *Polymer International*, 57(4), 577-583. doi: <https://doi.org/10.1002/pi.2280>
- Karagoz, S., & Ozkoc, G. (2013). Effects of a diisocyanate compatibilizer on the properties of citric acid modified thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends. *Polymer Engineering & Science*, 53(10), 2183-2193. doi: <https://doi.org/10.1002/pen.23478>
- Kaur, M., Sandhu, K. S., & Lim, S.-T. (2010). Microstructure, physicochemical properties and in vitro digestibility of starches from different Indian lentil (*Lens culinaris*) cultivars. *Carbohydrate Polymers*, 79(2), 349-355. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.08.017>
- Knutson, C., & Grove, M. (1994). Rapid method for estimation of amylose in maize starches.
- Lerma-Canto, A., Gomez-Caturla, J., Herrero-Herrero, M., Garcia-Garcia, D., & Fombuena, V. (2021). Development of polylactic acid thermoplastic starch formulations using maleinized hemp oil as biobased plasticizer. *Polymers*, 13(9), 1392.
- Lindeboom, N., Chang, P. R., & Tyler, R. T. (2004). Analytical, Biochemical and Physicochemical Aspects of Starch Granule Size, with Emphasis on Small Granule Starches: A Review. *Starch - Stärke*, 56(3-4), 89-99. doi: <https://doi.org/10.1002/star.200300218>

- Liu, Z., & Erhan, S. Z. (2010). Ring-Opening Polymerization of Epoxidized Soybean Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 87(4), 437-444. doi: 10.1007/s11746-009-1514-0
- López, C. (2011). Xantanos biopoliméricos: Propiedades reológicas y aplicaciones. *CienciAcierta*, 7(25).
- López Carrasquero, F. (2004). Fundamentos de polímeros. *Escuela Venezolana para la enseñanza de la Química. Mérida*, 49-51.
- Llerena Gonzales, J. L., & Monzón Martínez, L. J. (2017). Elaboración de un Envase Biodegradable a partir de Almidón Obtenido de Arroz Quebrado (*Oryza Sativa*), Queratina Obtenida de Residuos Avícolas (Plumas) Fortificado con Residuos de Cáscaras de Mango (*Mangifera Indica*).
- Martinez Villadiego, K., Arias Tapia, M. J., Useche, J., & Escobar Macías, D. (2022). Thermoplastic starch (TPS)/polylactic acid (PLA) blending methodologies: a review. *Journal of Polymers and the Environment*, 30(1), 75-91.
- Mamun, A. A., & Bledzki, A. K. (2013). Micro fibre reinforced PLA and PP composites: Enzyme modification, mechanical and thermal properties. *Composites Science and Technology*, 78, 10-17. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.01.013>
- Mauck, S. C., Wang, S., Ding, W., Rohde, B. J., Fortune, C. K., Yang, G., . . . Robertson, M. L. (2016). Biorenewable Tough Blends of Polylactide and Acrylated Epoxidized Soybean Oil Compatibilized by a Polylactide Star Polymer. *Macromolecules*, 49(5), 1605-1615. doi: 10.1021/acs.macromol.5b02613
- Medina, J. A., & Salas, J. C. (2008). Caracterización morfológica del granulo de almidón nativo: Apariencia, forma, tamaño y su distribución. *Revista de ingeniería*(27), 56-62.
- Mendoza, I. R. C., & Riera, M. A. (2022). Ácido poliláctico: una revisión de los métodos de producción y sus aplicaciones. *Publicaciones en Ciencias y Tecnología*, 16(1), 42-53.
- Meneses, J., Corrales, C. M., & Valencia, M. (2007). Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. *Revista EIA*(8), 57-67.
- Miranda, A. G., Soto, J. L. M., & Ruiz, I. G. (2008). Parcial caracterización de nuevos almidones obtenidos del tubérculo de camote del cerro (*Dioscorea spp*). *Revista iberoamericana de tecnología postcosecha*, 9(1), 81-88.

- Mohanty, A. K., Misra, M., & Drzal, L. T. (2005). *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*: CRC press.
- Molina Yaguana, M. S. (2022). *Determinación de las propiedades físico-químicas y tasa de digestión in vitro del almidón crudo y gelatinizado de ocho genotipos y tres variedades de papa de la Estación Experimental Santa Catalina del INIAP-Quito*.
- Moo-Huchin, V. M., Ac-Chim, D. M., Chim-Chi, Y. A., Ríos-Soberanis, C. R., Ramos, G., Yee-Madeira, H. T., . . . Pérez-Pacheco, E. (2020). Huaya (*Melicoccus bijugatus*) seed flour as a new source of starch: physicochemical, morphological, thermal and functional characterization. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 14(6), 3299-3309. doi: 10.1007/s11694-020-00573-3
- Mostajo-Zavaleta, M. N., & Ambur-Soncco, R. L. (2022). Efectividad de *Aspergillus* en la degradación de polietileno: Effectiveness of *Aspergillus* in the degradation of polyethylene. *South Florida Journal of Environmental and Animal Science*, 2(3), 234-253.
- Muller, J., González-Martínez, C., & Chiralt, A. (2017). Combination of poly (lactic) acid and starch for biodegradable food packaging. *Materials*, 10(8), 952.
- Murguiondo, C., Calviño, E., Martínez, M. J., Barriuso, J., & Prieto, A. (2021). Lipasas: biocatalizadores para la síntesis e hidrólisis de ácido poliláctico.
- Nazrin, A., Sapuan, S., Zuhri, M., Ilyas, R., Syafiq, R., & Sherwani, S. (2020). Nanocellulose reinforced thermoplastic starch (TPS), polylactic acid (PLA), and polybutylene succinate (PBS) for food packaging applications. *Frontiers in chemistry*, 8, 213.
- Nazrin, A., Sapuan, S. M., Zuhri, M. Y. M., Ilyas, R. A., Syafiq, R., & Sherwani, S. F. K. (2020). Nanocellulose Reinforced Thermoplastic Starch (TPS), Polylactic Acid (PLA), and Polybutylene Succinate (PBS) for Food Packaging Applications. *Frontiers in chemistry*, 8. doi: 10.3389/fchem.2020.00213
- Novo Villaverde, M. (2009). La educación ambiental, una genuina educación para el desarrollo sostenible. *Revista de educación*.
- Ortega-Toro, R., López-Córdoba, A., & Avalos-Belmontes, F. (2021). Epoxidised sesame oil as a biobased coupling agent and plasticiser in polylactic acid/thermoplastic yam starch blends. *Heliyon*, 7(2), e06176.
- Özeren, H. D., Guivier, M., Olsson, R. T., Nilsson, F., & Hedenqvist, M. S. (2020). Ranking Plasticizers for Polymers with Atomistic Simulations: PVT, Mechanical Properties,

- and the Role of Hydrogen Bonding in Thermoplastic Starch. *ACS Applied Polymer Materials*, 2(5), 2016-2026. doi: 10.1021/acsapm.0c00191
- Palai, B., Biswal, M., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2019). In situ reactive compatibilization of polylactic acid (PLA) and thermoplastic starch (TPS) blends; synthesis and evaluation of extrusion blown films thereof. *Industrial Crops and Products*, 141, 111748. doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111748>
- Park, J.-Y., Kim, D.-K., Lee, J.-P., Park, S.-C., Kim, Y.-J., & Lee, J.-S. (2008). Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties. *Bioresource Technology*, 99(5), 1196-1203. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.02.017>
- Park, S.-J., Jin, F.-L., & Lee, J.-R. (2004). Synthesis and Thermal Properties of Epoxidized Vegetable Oil. *Macromolecular Rapid Communications*, 25(6), 724-727. doi: <https://doi.org/10.1002/marc.200300191>
- Pérez-Pacheco, E., Moo-Huchin, V. M., Estrada-León, R. J., Ortiz-Fernández, A., May-Hernández, L. H., Ríos-Soberanis, C. R., & Betancur-Ancona, D. (2014). Isolation and characterization of starch obtained from Brosimum alicastrum Swarts Seeds. *Carbohydrate Polymers*, 101, 920-927. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.012>
- Pérez, H. C., Gómez, M., & Vila, J. (2009). Características físicas de frutos de mamón (*Melicoccus bijugatus* Jacq.) según su ubicación en el árbol y el almacenamiento. *Bioagro*, 21(3), 189-194.
- Pons, G. A. (2015). Aceites vegetales, hacia una producción sostenible. *El Hombre y la Máquina*(46), 9-19.
- Posada, J. C., & Montes-Florez, E. (2022). Revisión: materiales poliméricos biodegradables y su aplicación en diferentes sectores industriales. *Informador Técnico*, 86(1), 94-110.
- Prieto-Méndez, J. (2010). Acetilación y caracterización del almidón de cebada. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, 6(1), 32-43.
- Quiñonez, A. (2015). Obtención de un polímero biodegradable a partir de almidón de maíz. *Santa Tecla, El Salvador: Escuela Especializada en Ingeniería a.*
- Ramírez-Montes, S., Rodríguez-Ávila, J. A., Santos-López, E. M., Galán-Vidal, C. A., & Tavizón-Pozos, J. A. (2023). Clasificación de aceites vegetales comestibles de

- acuerdo con su degradación. *Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*, 11(Especial), 1-4.
- Rengsutthi, K., & Charoenrein, S. (2011). Physico-chemical properties of jackfruit seed starch (*Artocarpus heterophyllus*) and its application as a thickener and stabilizer in chilli sauce. *LWT - Food Science and Technology*, 44(5), 1309-1313. doi: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.12.019>
- Riera, M. A. (2020). Obtención de bioplástico a partir de almidón de maíz (*Zea mays* L.). *Revista Colón Ciencias, Tecnología y Negocios*, 7(1), 1-11.
- Rodríguez-Sepúlveda, L. J., & Orrego-Alzate, C. E. (2016). Aplicaciones de mezclas de biopolímeros y polímeros sintéticos: revisión bibliográfica. *Revista científica*, 25(2), 252-264.
- Rosales, R. P., Rodríguez, S. V., & Ramírez, R. C. (2005). El aceite de aguacate y sus propiedades nutricionales. *e-Gnosis*(3), 0.
- Ruiz, J. L. H. (2021). *Avances analíticos para la mejora de la información sobre seguridad de aceites vegetales y otros productos alimentarios vegetales de alto contenido graso* (Doctoral dissertation, Universidad de Almería).
- Salazar Vega, D. I. (2022). Caracterización del proceso de polimeración de la resina DGEBA utilizando análisis Termogravimétrico (TGA) Y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).
- Sánchez-Rivera, M. M., Flores-Ramírez, I., Zamudio-Flores, P. B., González-Soto, R. A., Rodríguez-Ambríz, S. L., & Bello-Pérez, L. A. (2010). Acetylation of banana (*Musa paradisiaca* L.) and maize (*Zea mays* L.) starches using a microwave heating procedure and iodine as catalyst: Partial characterization. *Starch - Stärke*, 62(3-4), 155-164. doi: <https://doi.org/10.1002/star.200900209>
- Sánchez Parra, E. A. (2022). Comparación de los parámetros en la síntesis de películas de biopolímeros a base de almidón y ácido poliláctico reforzado con residuos agrícolas (cascarilla de café, cascarilla de arroz y residuos de naranja).
- Santos, S., & Areli, B. (2018). Elaboración de un pan libre de gluten mediante masas adicionadas con almidón modificado de amaranto y WPI.
- Senna, M. M., Mohamed, R. M., Shehab-Eldin, A. N., & El-Hamouly, S. (2012). Characterization of electron beam irradiated natural rubber/modified starch

- composites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(5), 1654-1661. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.03.004>
- SIERRA, M. J. C., & SOBERANIS, C. R. R. Obtención y caracterización de un material compuesto biodegradable a partir de mezclas de ácido poliláctico (PLA) y almidón termoplástico de *Brosimum alicastrum* sw.
- Sinadinović-Fišer, S., Janković, M., & Borota, O. (2012). Epoxidation of castor oil with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion exchange resin. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 62, 106-113. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2012.08.005>
- Solarte-Montúfar, J. G., Díaz-Murangal, A. E., Osorio-Mora, O., & Mejía-España, D. F. (2019). Propiedades Reológicas y Funcionales del Almidón. Procedente de Tres Variedades de Papa Criolla. *Información tecnológica*, 30(6), 35-44.
- Song, H.-Z., Luo, Z.-Q., Wang, C.-Z., Hao, X.-F., & Gao, J.-G. (2013). Preparation and characterization of bionanocomposite fiber based on cellulose and nano-SiO₂ using ionic liquid. *Carbohydrate Polymers*, 98(1), 161-167. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.05.079>
- Sricharoenchaikul, V., & Atong, D. (2009). Thermal decomposition study on *Jatropha curcas* L. waste using TGA and fixed bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1), 155-162. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.030>
- Sun, B., Chaudhary, B. I., Shen, C.-Y., Mao, D., Yuan, D.-M., Dai, G.-C., . . . Cogen, J. M. (2013). Thermal stability of epoxidized soybean oil and its absorption and migration in poly(vinylchloride). *Polymer Engineering & Science*, 53(8), 1645-1656. doi: <https://doi.org/10.1002/pen.23417>
- Swinkels, J. (1985). Composition and properties of commercial native starches. *Starch-Stärke*, 37(1), 1-5.
- Tavassoli-Kafrani, M. H., van de Voort, F. R., & Curtis, J. M. (2017). The use of ATR-FTIR spectroscopy to measure changes in the oxirane content and iodine value of vegetable oils during epoxidation. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 119(7), 1600354.
- Tester, R. F., Karkalas, J., & Qi, X. (2004). Starch—composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science*, 39(2), 151-165. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2003.12.001>

- Tharanathan, R. N. (2003). Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science & Technology*, 14(3), 71-78. doi: [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(02\)00280-7](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(02)00280-7)
- Tian, Y., Li, Y., Xu, X., & Jin, Z. (2011). Starch retrogradation studied by thermogravimetric analysis (TGA). *Carbohydrate Polymers*, 84(3), 1165-1168. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.01.006>
- Tovar Benítez, T. (2008). Caracterización morfológica y térmica del almidón de maíz (*Zea mays* L) obtenido por diferentes métodos de aislamiento.
- Turco, R., Ortega-Toro, R., Tesser, R., Mallardo, S., Collazo-Bigliardi, S., Chiralt Boix, A., . . . Santagata, G. (2019). Poly (lactic acid)/thermoplastic starch films: Effect of cardoon seed epoxidized oil on their chemico-physical, mechanical, and barrier properties. *Coatings*, 9(9), 574.
- VALERO-VALDIVIESO, M. F., Ortegón, Y., & Uscategui, Y. (2013). Biopolymers: Progress and prospects. *Dyna*, 80(181), 171-180.
- Valodkar, M., & Thakore, S. (2010). Isocyanate crosslinked reactive starch nanoparticles for thermo-responsive conducting applications. *Carbohydrate Research*, 345(16), 2354-2360. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carres.2010.08.008>
- Velasco, R., & Fernández, A. (2013). Caracterización de almidones de yuca nativos y modificados para la elaboración de empaques biodegradables. *Biotecnología en el sector agropecuario y agroindustrial*, 11(SPE), 21-30.
- Velásquez Restrepo, S. M., Pelaéz Arroyave, G. J., & Giraldo Vásquez, D. H. (2016). Uso de fibras vegetales en materiales compuestos de matriz polimérica: una revisión con miras a su aplicación en el diseño de nuevos productos.
- Vele Punin, L. O. (2019). *Determinación del comportamiento térmico de la zanahoria blanca (Arracacia xanthorrhiza) y su almidón aplicando Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*. Universidad del Azuay.
- Walton, A. (2012). *Biopolymers*: Elsevier.
- Wilpiszewska, K., & Spychaj, T. (2007). Chemical modification of starch with hexamethylene diisocyanate derivatives. *Carbohydrate Polymers*, 70(3), 334-340. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.04.023>
- Woolf, A., Wong, M., Eyres, L., McGhie, T., Lund, C., Olsson, S., . . . Requejo-Jackman, C. (2009). 2 - Avocado Oil. In R. A. Moreau & A. Kamal-Eldin (Eds.), *Gourmet and Health-Promoting Specialty Oils* (pp. 73-125): AOCS Press.

- Xiong, Z., Yang, Y., Feng, J., Zhang, X., Zhang, C., Tang, Z., & Zhu, J. (2013). Preparation and characterization of poly(lactic acid)/starch composites toughened with epoxidized soybean oil. *Carbohydrate Polymers*, 92(1), 810-816. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.09.007>
- Xiong, Z., Zhang, L., Ma, S., Yang, Y., Zhang, C., Tang, Z., & Zhu, J. (2013). Effect of castor oil enrichment layer produced by reaction on the properties of PLA/HDI-g-starch blends. *Carbohydrate Polymers*, 94(1), 235-243. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.038>
- Yokesahachart, C., & Yoksan, R. (2011). Effect of amphiphilic molecules on characteristics and tensile properties of thermoplastic starch and its blends with poly(lactic acid). *Carbohydrate Polymers*, 83(1), 22-31. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.07.020>
- Zhang, S.-D., Zhang, Y.-R., Zhu, J., Wang, X.-L., Yang, K.-K., & Wang, Y.-Z. (2007). Modified Corn Starches with Improved Comprehensive Properties for Preparing Thermoplastics. *Starch - Stärke*, 59(6), 258-268. doi: <https://doi.org/10.1002/star.200600598>
- Zobel, H. F. (1988). Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review. *Starch - Stärke*, 40(2), 44-50. doi: <https://doi.org/10.1002/star.19880400203>