



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIAS**

**DOCTORADO EN CIENCIAS
AMBIENTALES**

**Obtención y caracterización de películas
poliméricas a base de almidón de maíz y alcohol
polivinílico, reforzadas con microfibras de
celulosa producidas a partir del bagazo de
cebada.**

PRESENTA

M. en C. Erik Gómez Hernández

Directores de tesis:

Dr. Carlos Alberto Gómez Aldapa

Dr. Pablo González Morones

Asesores:

Dr. Javier Castro rosas.

Dr. Otilio Acevedo Sandoval.

Dra. Rosa Ángela Vázquez García.

Dr. Ernesto Hernández Hernández.



Pachuca de Soto, Hidalgo, noviembre 2025

OFICIO DE IMPRESIÓN DE TESIS



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
School of Engineering and Basic Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 20 de noviembre de 2025

Número de control: ICBI-D/2978/2025

Asunto: Autorización de impresión de tesis.

MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Por este conducto le comunico que el comité revisor asignado al **M. en C. Erik Gómez Hernández Cruz**, alumno del Doctorado en Ciencias Ambientales (Tradicional) con número de cuenta **111626**, autoriza la impresión del proyecto de tesis titulado **"Obtención y caracterización de películas poliméricas a base de almidón de maíz y alcohol polivinílico, reforzadas con microfibras de celulosa producidas a partir del bagazo de cebada"**, en virtud de que se han efectuado las revisiones y correcciones pertinentes.

A continuación, se registran las firmas de conformidad de los integrantes del comité revisor.

| | |
|--------------------------|------------------------------------|
| PRESIDENTE | Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval |
| SECRETARIO | Dr. Javier Castro Rosas |
| 1 ^{er} VOCAL | Dr. Carlos Alberto Gómez Aldapa |
| 2 ^{do} VOCAL | Dr. Pablo González Morones |
| 3 ^{er} VOCAL | Dr. Ernesto Hernández Hernández |
| 1 ^{er} SUPLENTE | Dra. Rosa Ángeles Vázquez García |

Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez
Director del ICBI

CRG/SEPC



Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 40001
direccion_icbi@uaeh.edu.mx, vergara@uaeh.edu.mx

"Amor, Orden y Progreso"



2025



uaeh.edu.mx

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por concederme la fortaleza, la salud y la sabiduría necesarias para culminar este proyecto que representa el fruto de años de esfuerzo, perseverancia y aprendizaje. Por acompañarme en cada etapa, guiando mi camino con luz y propósito.

A mi familia, pilar fundamental en mi vida.

A mi esposa Brenda, por su comprensión, paciencia y apoyo incondicional en los momentos más exigentes de este camino académico. Su confianza en mí ha sido una fuente constante de motivación.

A mis hijas, Kenya Yaretzy y Zulya Itzayana, por ser mi mayor inspiración. Gracias por su amor, por las sonrisas que me impulsaron a continuar aun en los días más difíciles y por recordarme la importancia de los sueños cumplidos.

A mi mama, que me enseñó el valor del esfuerzo, la honestidad y la educación como medios para transformar la vida. Cada logro alcanzado es también suyo.

Expreso mi más profundo agradecimiento a mis directores de tesis, Dr. Carlos Alberto Gómez Aldapa y al Dr. Pablo González Morones por su guía académica, confianza y compromiso durante todo el proceso de investigación. Su acompañamiento riguroso y humano ha sido determinante para el desarrollo de esta tesis.

De igual forma, agradezco al Dr. Javier Castro Rosas, al Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval a la Dra. Rosa Angela Vásquez García, por sus valiosas observaciones, orientaciones técnicas y apoyo continuo, que enriquecieron significativamente la calidad científica de este trabajo.

Gracias, al Dr. Ernesto Hernández Hernández, por ser mentor, amigo y guía; por confiar en mí incluso cuando todo parecía desbordarse y por no abandonar jamás la misión. No sé si usted lo sabe, pero ha dejado aprendizajes inmensos y permanentes en mi vida.

Asimismo, agradezco profundamente al Dr. Apolonio Vargas Torres, del ICAP, por su apertura y confianza al facilitarme el acceso a los laboratorios y permitirme complementar las pruebas que abonaron al cumplimiento de los objetivos de mi tesis. Su apoyo fue fundamental para avanzar con firmeza en este proceso.

A mis colegas y amigos de la UAEH y del Instituto Tecnológico Superior del Occidente del Estado de Hidalgo (ITSOEH), quienes con su colaboración, amistad y entusiasmo contribuyeron a hacer de esta etapa una experiencia memorable. Agradezco también al personal técnico de los laboratorios de Química, Ciencia de los materiales, de ICAP, por su disposición y apoyo durante las etapas experimentales.

Mi reconocimiento a la UAEH y al Programa de Posgrado en Ciencias Ambientales, por ofrecer el espacio académico e infraestructura necesaria para el desarrollo de esta investigación, así como por fomentar una formación científica con visión ambiental, ética y socialmente responsable.

A mis compañeros doctorandos y amigos, por su apoyo, sus conversaciones, su ánimo constante y las largas jornadas compartidas en el laboratorio y en la escritura. Con cada intercambio de ideas, este proyecto se fortaleció.

Finalmente, a todas las personas que, de una u otra forma, aportaron su tiempo, sus conocimientos o una palabra de aliento. Cada contribución, por pequeña que parezca, fue esencial para hacer posible este logro.

Este trabajo no solo representa el cierre de una etapa académica, sino también el inicio de un compromiso permanente con la investigación científica y la sostenibilidad ambiental.

Con gratitud y humildad.

DEDICATORIAS

A Dios, por la fortaleza, la sabiduría y la serenidad concedidas en cada etapa de este largo camino.

A mi madre, por su amor incondicional, su ejemplo de trabajo honesto y su fe en mí, incluso en los momentos más difíciles.

A mi esposa e hijas, quienes fueron mi mayor inspiración y soporte emocional; su paciencia, comprensión y alegría me dieron impulso en los días más complejos.

A mis hermanos y amigos, por las palabras de aliento, las sonrisas compartidas y la confianza depositada en mis capacidades.

Este logro es tanto mío como suyo, porque cada uno de ustedes fue una raíz que sostuvo mi crecimiento en esta travesía académica.

A mí mismo, por no rendirme. Por las horas interminables, las noches sin descanso y los momentos de duda que se transformaron en aprendizaje.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| RESUMEN | 10 |
| I.INTRODUCCIÓN | 13 |
| II.ANTECEDENTES | 19 |
| 2.1 Películas flexibles | 19 |
| 2.1.1 Impacto ambiental de las películas flexibles. | 21 |
| 2.2 Biopolímeros como alternativa al uso de polímeros sintéticos: propiedades, características y aplicaciones..... | 25 |
| 2.2.1 Bioplásticos derivados del petróleo | 26 |
| 2.2.2 Ácido poliglicólico (PGA) | 26 |
| 2.2.3 Policaprolactona (PCL)..... | 26 |
| 2.2.4 Alcohol polivinílico (PVA): | 27 |
| 2.3 Biopolímeros naturales. | 27 |
| 2.3.1 Ácido poliláctico (PLA): | 28 |
| 2.3.2 Polihidroxialcanoatos (PHA): | 28 |
| 2.4 Biopolímeros derivados de proteínas | 29 |
| 2.4.1 Colágeno y gelatina: | 29 |
| 2.4.2 Gluten de trigo: | 29 |
| 2.5 Biopolímeros obtenidos de polisacáridos..... | 30 |
| 2.5.1 Quitina/Quitano:..... | 30 |
| 2.5.2 Almidón: | 31 |
| 2.5.3 Celulosa | 32 |
| 2.6 Películas a base de mezclas de almidón y alcohol polivinílico (PVA) y sus propiedades..... | 33 |
| 2.7 Aplicaciones de la celulosa y sus derivados, como material para mejorar las propiedades de películas poliméricas a base de almidón y alcohol polivinílico. | 35 |

| | |
|--|----|
| 2.7.1 Fibras y fibrillas de celulosa | 37 |
| 2.7.2 Celulosa regenerada (RC) | 38 |
| 2.7.3 Celulosa microcristalina (CMC) | 40 |
| 2.7.4 Celulosa micro fibrilada (CMF) y nano fibrilada (NFC)..... | 42 |
| 2.7.5 Nanocelulosa bacteriana (NCB). | 43 |
| 2.7.8 Nanocristales de celulosa (NCC) | 44 |
| 2.8 Residuos agroindustriales | 46 |
| 2.8.1 Clasificación de los residuos agroindustriales | 46 |
| 2.8.2 Impacto ambiental de los residuos agroindustriales. | 47 |
| 2.9 Composición química de los residuos agroindustriales. | 50 |
| 2.10 Residuos agroindustriales como fuente alterna para la obtención de celulosa | 53 |
| 2.11 Efecto de las MFC sobre las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera en películas de almidón/PVA. | 57 |
| 2.12 Bagazo cervecero, características y composición química. | 61 |
| 2.12.1 Subproductos obtenidos a partir del bagazo cervecero | 62 |
| 2.13 Bagazo cervecero como fuente alterna para la obtención de celulosa | 63 |
| 2.14 Técnicas empleadas para aislar MFC a partir de desechos agroindustriales | 65 |
| 12.14.1 Tratamientos físicos..... | 67 |
| 2.15 Tratamiento asistido por microondas..... | 69 |
| 12.15.1 Elementos del sistema de tratamiento por microondas | 69 |
| 12.16 Interacciones de las microondas con los constituyentes de los materiales lignocelulósicos..... | 71 |
| 12.17 Aplicaciones del tratamiento asistido por microondas en el aprovechamiento de residuos agroindustriales. | 73 |
| III. JUSTIFICACION | 77 |

| | |
|--|----|
| IV HIPOTESIS | 78 |
| V. Objetivos | 79 |
| 5.1 Objetivo General: | 79 |
| 5.2 Objetivos específicos..... | 79 |
| VI. Metodología..... | 80 |
| 6.1 Esquema general de trabajo | 80 |
| 6.2 Bagazo de cebada | 81 |
| 6.3 Obtención de fibras a partir de bagazo de cebada..... | 81 |
| 6.4 Caracterización de las fibras de bagazo | 81 |
| 6.4.1 Caracterización química | 81 |
| 6.5 Extracción de microfibras de celulosa mediante tratamiento asistido por microondas y escalamiento. | 84 |
| 6.7 Caracterización estructural de las fibras de bagazo y microfibras de celulosa. | 86 |
| 6.7.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)..... | 86 |
| 6.7.2 Difracción de rayos x..... | 86 |
| 6.8 Caracterización térmica. | 87 |
| 6.8.1 Análisis Termogravimétrico (TGA):..... | 87 |
| 6.8.2 Caracterización morfológica por microscopia electrónica de barrido (SEM) | 87 |
| 6.9 Optimización del proceso, diseño experimental para el análisis de superficie de respuesta | 87 |
| 6.9.1 Obtención de las películas de almidón y alcohol polivinílico reforzadas con microfibras de celulosa. | 88 |
| 6.10 Evaluación de las propiedades mecánicas de las películas. | 91 |
| 6.11 Determinación de la permeabilidad al vapor de agua de las películas. | 92 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 6.12 | Análisis de las propiedades estructurales del tratamiento optimo..... | 93 |
| 6.12.1 | Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)..... | 93 |
| 6.13 | Análisis de las propiedades térmicas del tratamiento optimo | 93 |
| 6.14 | Análisis de las propiedades morfológicas del tratamiento optimo..... | 94 |
| 6.15 | Evaluación de las propiedades mecánicas del tratamiento optimo | 94 |
| 6.16 | Determinación de la permeabilidad al vapor de agua del tratamiento optimo | 94 |
| 6.17 | Validación de las condiciones de optimización. | 95 |
| VII. | Resultados y discusiones | 96 |
| 7.1 | Composición química del bagazo y de las fibras de bagazo..... | 96 |
| 7.2 | Caracterización Estructural de las fibras de bagazo y microfibras de celulosa. | 97 |
| 7.2.1 | FTIR..... | 97 |
| 7.2.1.2 | Difracción de rayos x (RXD)..... | 98 |
| 7.3 | Análisis termogravimétrico..... | 100 |
| 7.4 | Caracterización morfológica por microscopia electrónica de barrido (SEM) | 103 |
| 7.5 | Resultados experimentales de las variables de respuesta..... | 106 |
| 7.5.1 | Permeabilidad al vapor de agua..... | 106 |
| 7.6 | Propiedades mecánicas | 109 |
| 7.6.1 | Módulo de Young..... | 109 |
| 7.6.2 | Esfuerzo a la tensión..... | 112 |
| 7.6.3 | Porcentaje de elongación | 115 |
| 7.7 | Optimización..... | 118 |
| 7.8 | Deseabilidad | 119 |
| 7.9 | Validación del modelo. | 119 |

| | |
|---|-----|
| 7.10 Caracterización estructural de las películas reforzadas con MFC..... | 120 |
| 7.10.1 FTIR..... | 120 |
| 7.11 Caracterización térmica | 122 |
| 7.11.1 Análisis termogravimétrico (TGA)..... | 122 |
| 7.12 Caracterización morfológica | 126 |
| 7.12.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)..... | 126 |
| 7.13 Propiedades mecánicas..... | 128 |
| 7.14 Permeabilidad al vapor de agua | 130 |
| VIII. Conclusiones. | 133 |
| IX. Referencias | 136 |
| X. ANEXOS | 169 |
| 10.1 Constancias de participación en congresos: | 169 |
| 10.2 Publicaciones..... | 172 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Distribución del consumo global de plásticos por sector..... | 19 |
| Figura 2. Clasificación de las películas flexibles de acuerdo a su estructura final. | 22 |
| Figura 3. Clasificación de los biopolímeros empleados en el sector de embalaje. | 25 |
| Figura 4. Estructura química del ácido poliglicólico. | 26 |
| Figura 5. Estructura química de la Policaprolactona | 27 |
| Figura 6. Estructura química del alcohol polivinílico | 27 |
| Figura 7. Estructura química del ácido poliláctico. | 28 |
| Figura 8. Estructura química de los polihidroxicanoatos. | 28 |
| Figura 9. Estructura química del colágeno. | 29 |
| Figura 10. Estructura química del gluten..... | 30 |
| Figura 11. Estructura química de la quitina y el quitosano. | 31 |
| Figura 12. Constituyentes del almidón. | 31 |
| Figura 13. Estructura química de la celulosa. | 32 |
| Figura 14. Estructura de la celulosa y sus constituyentes..... | 37 |
| Figura 15. Fibras y fibrillas de celulosa. | 38 |
| Figura 16. Celulosa regenerada. | 40 |
| Figura 17. Celulosa microcristalina..... | 41 |
| Figura 18. Celulosa micro fibrilada y celulosa nano fibrilada. | 43 |
| Figura 19. Nanocelulosa bacteriana. | 44 |
| Figura 20. Nanocristales de celulosa. | 45 |
| Figura 21. Clasificación de los residuos según su origen. | 47 |
| Figura 22. Fuentes de celulosa. | 54 |
| Figura 23. Estructura del grano de cebada..... | 62 |
| Figura 24. Elementos de un sistema de microondas a) nitrógeno, b) válvula de presión, c) nanómetro, d) reactor de microondas, e) fuente de poder..... | 71 |
| Figura 25. Esquema general de trabajo. | 80 |
| Figura 26. Viales de reacción antes y después del tratamiento asistido por microondas..... | 85 |

| | |
|--|-----|
| Figura 27. Películas de almidona y PVA reforzadas con microfibras de celulosa mediante la técnica de vertido en placa. | 90 |
| Figura 28. Evaluación de las propiedades mecánicas de los distintos tratamientos. | 91 |
| Figura 29. Determinación de la permeabilidad al vapor de agua por el método gravimétrico..... | 92 |
| Figura 30. Espectros de la fibra de bagazo de cebada (FBC) y las muestras tratadas con microondas MW-1 y MW-2. | 97 |
| Figura 31. Análisis de las señales presentes en los difractogramas de XRD de las muestras de FBC (A), MW-1(B) y MW-2 (C)..... | 99 |
| Figura 32. Curva de TGA para la muestra sin tratamiento (FBC) así como de MW1 y MW2..... | 100 |
| Figura 33. Grafica de la derivada de la pérdida de peso para FBC, MW-1 y MW-2. | 103 |
| Figura 34. Micrografías de SEM a 24, 50, 150 y 300 X, la morfología de las FBC. | 104 |
| Figura 35. Micrografías de SEM de MW-1 a 270, 500, 800 y 1000 aumentos (A, B, C y D)..... | 105 |
| Figura 36. Micrografías de SEM de MW-2 a 270, 500, 800 y 1000 aumentos (A, B, C y D)..... | 106 |
| Figura 37. Graficas de superficie de respuesta y el efecto de los factores sobre la permeabilidad al vapor de agua a) PVOH-MF, b) Glicerol-PVOH y c) Glicerol-Microfibras..... | 108 |
| Figura 38. Graficas de superficie de respuesta y el efecto de los factores sobre el módulo de Young a) PVOH-MF, b) Glicerol-PVOH y c) Glicerol-Microfibras. | 111 |
| Figura 39. Graficas de superficie de respuesta y el efecto de los factores sobre el módulo de Young a) PVA-MF, b) Glicerol-PVA y c) Glicerol-Microfibras..... | 113 |
| Figura 40. Graficas de superficie de respuesta y el efecto de los factores sobre el porcentaje de elongación (%E) a) PVA-MFC, b) Microfibras-PVA y c) Glicerol-PVA | 116 |

| | |
|---|-----|
| Figura 41. Deseabilidad global de los factores de estudio y variables de respuesta analizadas durante la optimización. | 119 |
| Figura 42. Espectros FTIR de la película de almidón y de las películas reforzadas de almidón/PVA/MFC al 1% y almidón/PVA/MFC 8%. | 121 |
| Figura 43. Curvas de TGA para la película control de almidón (Al) y para las películas reforzadas al 1 (Al/PVA/MFC 1%) y 8 % de MFC (Al/PVA/MFC 8 %). | 123 |
| Figura 44. Gráfica de la derivada de la pérdida de peso para las películas de almidón (Al), Al/PVA/MFC 1% y Al/PVA/MFC 8%. | 125 |
| Figura 45. Micrografías SEM de películas control Al/PVA. | 127 |
| Figura 46. Micrografías SEM de las películas reforzadas con MFC A-C al 1 y 8 %, corte transversal de las de las películas reforzadas con MFC al 1 y 8 % B-D respectivamente. | 128 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|-----|
| Tabla 1. Plásticos de mayor consumo y sus distintas aplicaciones. | 20 |
| Tabla 2. Composición química de diferentes residuos agroindustriales. | 51 |
| Tabla 3. Factores y niveles considerados para la el diseño experimental | 88 |
| Tabla 4. Diseño experimental Box-Behnken con 17 experimentos y 5 puntos centrales. | 88 |
| Tabla 5. Composición química del bagazo y las fibras de bagazo..... | 96 |
| Tabla 6. Las medias de la velocidad de pérdida de peso y el % peso por componente de las fibras puras y tratada por microondas. | 102 |
| Tabla 7. Datos obtenidos para el ajuste del modelo..... | 107 |
| Tabla 8. Datos obtenidos para el ajuste del modelo..... | 110 |
| Tabla 9. Datos obtenidos para el ajuste del modelo..... | 112 |
| Tabla 10. Datos obtenidos para el ajuste del modelo. | 115 |
| Tabla 11. Criterios y límites para la optimización numérica. | 118 |
| Tabla 12. Condiciones optimas. | 118 |
| Tabla 13. Comparación de valores predichos y experimentales..... | 120 |
| Tabla 14. Valores promedio de las propiedades mecánicas (Modulo de Young, esfuerzo a la tensión y % de elongación de las películas de almidón, almidón/PVA y de las películas reforzadas de almidón/PVA/ MFC al 1 y 8%. | 128 |
| Tabla 15. Valores promedio de la permeabilidad al vapor de agua, para las películas de almidón, almidón/PVA y de las películas reforzadas de almidón/PVA/ MFC al 1 y 8%. | 131 |

RESUMEN

La producción, demanda y consumo de plásticos derivados del petróleo ha crecido exponencialmente en años recientes, con ello, la cantidad de desechos que estos generan, lo cual ha ocasionado un impacto negativo en el medioambiente. El sector de envases plásticos se ha considerado como la principal fuente de contaminación, específicamente el de las películas plásticas. Debido a ello, el estudio y desarrollo nuevos materiales, derivados de fuentes renovables y biodegradables ha emergido como un campo de interés a nivel científico, social, económico y político. La presente tesis tuvo por objetivo elaborar y caracterizar películas de almidón y alcohol polivinílico reforzadas con microfibras de celulosa extraídas a partir de un desecho agroindustrial, el bagazo de cebada, obtenidas mediante el tratamiento con microondas; considerada como una tecnología emergente y amigable con el ambiente. Para la elaboración de las películas se empleó la técnica de casting (también conocida como vertido en placa). Los materiales resultantes fueron caracterizados para determinar sus propiedades estructurales, térmicas, mecánicas y de barrera. Para cumplir con el objetivo, la presente investigación se dividió en tres etapas. La primera consistió en el acondicionamiento del bagazo para obtener las fibras de bagazo (FB); Para lo cual fue necesario someter al bagazo a una serie de tratamientos físicos y mecánicos para obtener FB. Posterior a su obtención se llevó a cabo la extracción de microfibras de celulosa (MFC) mediante un tratamiento asistido por microondas a escala laboratorio, seguido de ello, su escalamiento a nivel micro industrial. Una vez obtenidas las MFC y FB fueron almacenadas en bolsas de plástico selladas herméticamente a temperatura ambiente. Posteriormente se determinó su composición química, además de sus propiedades estructurales, térmicas y morfológicas. Mediante técnicas de FTIR, Difracción de rayos X (DRx), análisis termogravimétrico (TGA) y microscopia electrónica de barrido (SEM). Las MFC identificadas como MW-1 y MW-2 presentaron un índice de cristalinidad (IC) de 68.27 y 91.04%, respectivamente, adicionalmente se observó un desplazamiento en la temperatura de degradación térmica (TDT) de 220 a 250 °C. Las MFC obtenidas presentaron estructuras fibrilares con una superficie porosa y rugosa, mientras otras presentaron una superficie plana y lisa. La segunda

etapa consistió en la elaboración de películas de almidón y alcohol polivinílico, reforzadas con MFC (Al/PVA/MFC) mediante la técnica de vertido en placa. La formulación de las películas se llevó a cabo empleando un modelo de superficie de respuesta (MSR) Box-Benhken con la finalidad de optimizar la formulación, permitiendo evaluar el efecto de la concentración de Alcohol polivinílico (PVA), el porcentaje de microfibras (MFC) y la concentración de glicerol (Gli) sobre las propiedades mecánicas; módulo de Young, esfuerzo a la tensión y porcentaje de elongación (Y, TS, %E), así como la permeabilidad al vapor de agua (Pva); a tres niveles de experimentación. El diseño experimental consistió de 17 experimentos con 5 réplicas en los puntos centrales, para el análisis de datos obtenidos y la optimización se empleó el paquete estadístico Desing Expert 8.0 (Stat-Ease, Inc. Minneapolis, USA). Con los resultados se obtuvieron modelos cuadráticos y lineales que permitieron estudiar el efecto de los diferentes factores sobre las propiedades mecánicas y de barrera de las películas de almidón y alcohol polivinílico reforzadas con distintas concentraciones de MFC. A partir de la información experimental de la MSR, se evaluó la idoneidad del modelo desarrollado en el presente trabajo, para la verificación se utilizaron las condiciones óptimas. Una vez llevados a cabo los experimentos por triplicado, se compararon los valores experimentales con los predichos. La validación y adecuación de los resultados al modelo se llevó a cabo empleando un análisis de varianza (ANOVA) de una sola vía, seguido de una prueba de Scheffé. Los resultados obtenidos del análisis estadístico sugieren que no existió diferencia significativa ($p \leq 0.05$) entre los valores predichos y los experimentales, por lo tanto, el modelo empleado para la elaboración de películas demostró tener un ajuste correcto, lo cual permitió formular películas de almidón reforzadas con microfibras de celulosa con las mejores propiedades mecánicas y de permeabilidad al vapor de agua. Finalmente, en la tercera etapa se seleccionaron 2 formulaciones: con el 1 y el 8% de MFC, bajo las condiciones establecidas con el modelo de optimización; posteriormente se evaluaron las propiedades estructurales, térmicas, morfológicas, mecánicas y de barrera de las películas y fueron comparadas con respecto a una formulación control de Almidón (Al) y otra de Almidón/Alcohol polivinílico (Al/PVA). Dichos resultados permitieron establecer que las MFC

obtenidas a partir del bagazo empleando un tratamiento asistido por microondas, se pueden utilizar como material de refuerzo en el desarrollo de materiales de embalaje a base biopolímeros como lo son de almidón y del PVA. Las películas obtenidas son una alternativa sostenible para la sustitución de las películas a base de polímeros sintéticos, ya que se formularon a base de polímeros biodegradables. Adicionalmente se puede concluir que es posible el aprovechamiento del bagazo de cebada (un residuo agroindustrial) para la obtención de materiales con valor agregado con potenciales aplicaciones en el área de embalaje.

I.INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la demanda de materiales plásticos flexibles se ha incrementado, motivada por su uso creciente en el sector alimentario. La industria del embalaje de alimentos se encuentra constantemente en la búsqueda de materiales flexibles, resistentes, con una excelente estabilidad térmica y buenas propiedades de barrera. Los polímeros sintéticos derivados del petróleo se han vuelto el material ideal para el embalaje de alimentos, debido a su facilidad de procesamiento y sus reducidos costos de producción (Geyer et al., 2017a). No obstante, debido a su naturaleza, este tipo de materiales no son biodegradables, lo cual propicia su persistencia en el medio ambiente y los convierte en un factor de preocupación ambiental y sanitaria a nivel mundial.

La acumulación de residuos plásticos en ecosistemas acuáticos y terrestres ha derivado en la formación de micro plásticos, los cuales han sido detectados en una gran diversidad de matrices biológicas y ambientales, incluyendo aguas subterráneas, organismos acuáticos, animales terrestres e incluso en el cuerpo humano. Por otra parte, dichos residuos sólidos, al obstruir sistemas de drenaje, generan problemas de infraestructura y aumentan el riesgo de inundaciones, mientras que su incineración libera gases tóxicos que contribuyen a la contaminación atmosférica y al calentamiento global (Mangaraj et al., 2019).

La creciente preocupación por la conservación del medio ambiente obliga a los investigadores a centrarse en buscar alternativas para el reemplazo de los plásticos derivados del petróleo, en este sentido se han realizado numerosas investigaciones para reemplazar los plásticos sintéticos por materiales de embalaje más respetuosos con el medio ambiente, que sean económicos, renovables, biodegradables, con un enfoque más sostenible. Entre los materiales reportados en la literatura se encuentran aquellos elaborados a base de biopolímeros sintetizados mediante métodos químicos como el ácido poli láctico (PLA), la Policaprolactona (PCL), así como el succinato de poli butileno (PBS); los que son producidos por microorganismos como el poli hidroxibutirano (PHB), el poli hidroxivalerato (PHV) y finalmente; uno de los grupos más importantes de materiales biodegradables son

aquellos que se elaboran a base de polisacáridos obtenidos a partir de fuentes renovables. Estos polímeros son extraídos directamente de fuentes naturales, dentro de este grupo encontramos a la celulosa, el quitosano, las gomas, los alginatos y el almidón (Sarwar et al., 2018). Este último es un biopolímero con potencial aplicación como material de embalaje, debido a su disponibilidad, su abundancia y su bajo costo.

El almidón está constituido principalmente por amilosa y amilopectina, su contenido puede variar dependiendo de su fuente de obtención (yuca, papa, arroz, maíz, etc.). El almidón nativo puede ser transformado en almidón termoplástico (ATP) a través de un proceso de gelatinización inducido por temperatura en presencia de un agente plastificante (agua y glicerol), el ATP posee buena capacidad filmogénica, formando matrices poliméricas homogéneas, transparentes, con propiedades de barrera al oxígeno y al dióxido de carbono (Ghanbarzadeh et al., 2011). Sin embargo, presenta algunas limitantes como lo es su sensibilidad a agua, posee bajas propiedades de barrera contra el vapor de agua, además de exhibir una baja e inestable resistencia mecánica y extensibilidad; lo cual se atribuye a su naturaleza hidrofílica y a su tendencia natural a la retrogradación.

En contraste, el alcohol polivinílico (PVA) es un polímero no tóxico, que ha sido utilizado recientemente en distintas aplicaciones como, salud, medicina, industria de adhesivos y en el sector de embalajes, además de ser soluble en agua, posee una excelente capacidad de formación de películas y es compatible con el almidón, fácil de procesar y presenta propiedades térmicas, mecánicas y de barrera para el oxígeno. No obstante, las limitaciones del PVA puro para su uso como material de embalaje son su elevado costo y su baja tasa de biodegradabilidad (Yurong & Dapeng, 2020). Aunado a ello, la limitada miscibilidad entre almidón y PVA ocasiona separación de fases, lo que restringe las mejoras mecánicas y puede deteriorar las propiedades de las mezclas cuando se incrementa el contenido de almidón.

Para poder solucionar las limitantes mencionadas se han reportado distintas estrategias como lo son la modificación química del almidón (esterificación y entrecruzamiento), la adición de agentes entrecruzantes, como el ácido cítrico

(Ortega-Toro et al., 2015), la mezcla con otros polímeros (Shrestha & Halley, 2014) mediante la incorporación de materiales de refuerzo inorgánicos (arcillas) y orgánicos (celulosa cristalina) a escala micrométrica (Majdzadeh-ardakani et al., 2010) y una combinación de estos métodos. Esta última estrategia de acuerdo a la literatura, es una de las formas más efectivas para mejorar las propiedades funcionales de los bioplásticos. El interés por desarrollar materiales de embalaje amigables con el ambiente en los últimos años ha permitido obtener materiales compuestos (biocompositos) reforzados con materiales orgánicos a escala milimétrica, logrando mejoras en las propiedades térmicas y de barrera en comparación con aquellas que se elaboran con un polímero convencional o puro.

De los distintos materiales de refuerzo reportados en la literatura, la celulosa ha captado el interés en el desarrollo de nuevos materiales, ya que posee excelentes propiedades mecánicas, es abundante y biodegradable, entre otras. De acuerdo a estudios previos, la celulosa micro fibrilada (MFC), como relleno biodegradable, presenta múltiples ventajas, tales como alta resistencia, fácil biodegradabilidad, elevada relación de aspecto y estructuras en forma de red, lo que ha permitido su amplia aplicación como agente de refuerzo en mezclas de almidón/PVA y otros materiales. Además, la alta densidad de grupos hidroxilo en la superficie de la celulosa brinda una excelente posibilidad de adhesión interfacial, capaz de interactuar tanto con las moléculas de almidón como con las de PVA. De esta manera, se espera mejorar la limitada compatibilidad y la separación de fases entre ambos polímeros, optimizando así el desempeño de las películas compuestas (Siró & Plackett, 2010a).

La madera constituye la fuente industrial más importante de fibras celulósicas; sin embargo, su alta demanda por sectores como la construcción, la industria del mueble, la producción de pulpa y de papel, así como su uso para la generación de energía, plantea un reto para satisfacer a todos los usuarios a un costo razonable. Ante dicha limitante, diversos estudios han documentado la extracción de microfibrillas de celulosa a partir de fuentes no maderables, entre las que destacan algunos desechos agro industriales, constituidos principalmente de celulosa,

hemicelulosa y lignina, entre ellos se encuentran desechos de eucalipto, la pulpa de madera (Alves et al., 2014), el bagazo de caña de azúcar (Achaby, 2015), el algodón, residuos de té (A. García et al., 2016a), bagazo de agave generado por la industria del tequila (Robles-García et al., 2018), fibras de kenaf, la cascara de piña (Tanpichai et al., 2019), la cascarilla de arroz, residuos de café (Collazo-bigliardi et al., 2019), cascara de papa (Sadeghi-Shapourabadi et al., 2023), entre otros.

Por otro lado, durante la elaboración de cerveza, se generan diferentes residuos, como lo es el lúpulo, la levadura y el bagazo de cerveza, este último representa el 85% del total de los residuos generados (Chetrariu & Dabija, 2020a). Esta conformado principalmente por las capas externas del grano de cebada, pericarpio, cáscara y semillas con pequeñas fracciones del endospermo y de aleurona. Por ello, el bagazo es considerado como un subproducto disponible de alto volumen y bajo costo, lo que lo convierte en un recurso potencialmente valioso para la explotación industrial (Aliyu & Bala, 2011). En cuanto a su composición, está constituido por proteínas, lignina, hemicelulosa y celulosa (Niemi, 2016), este último constituyente le permite ser aprovechado en diversos campos, uno de ellos es en la producción de celulosa, la cual, por sus propiedades y características, le permite ser empleada como material de refuerzo en matrices de almidón termoplástico con el objetivo de mejorar sus propiedades para el desarrollo de películas con aplicaciones como materiales de embalaje.

En este sentido, el uso de residuos agroindustriales, para obtener celulosa con la capacidad de reforzar películas para embalaje representa una buena alternativa que permite valorizar y brindar un valor agregado a los desechos. En México se generan anualmente cerca de 76 millones de toneladas de residuos provenientes del sector agroindustrial. De las cuales 39% provienen de la industria azucarera, el 25% de la industria cervecera, el 22% provienen de la industria tequilera y el 14% restante es generado por la industrialización de frutas, verduras, tubérculos, entre otros (Molina, 2016). Como ya se mencionó, de todas las agroindustrias, la industria cervecera es una de las mayores productoras de residuos.

En relación con el método para la obtención, se sabe que la hidrólisis ácida es el método más común para la obtención de microestructuras de celulosa, en años recientes se han empleado métodos mecánicos para la obtención de celulosa, entre los que se encuentran la homogenización con altas presiones, micro fluidización, ultrasonido y el tratamiento con microondas.

El tratamiento con microondas ha emergido como una alternativa para la producción de compuestos orgánicos, materiales inorgánicos y polímeros con tiempos cortos de reacción y altos rendimientos (Kos et al., 2014; Ndruru et al., 2019).

En los últimos 5 años, el pretratamiento asistido por microondas se ha considerado una tecnología emergente. Actualmente, las microondas han despertado un interés creciente en comparación con el calentamiento convencional. Cuando se utiliza el calentamiento convencional, la energía se transfiere desde la superficie exterior del material hacia el núcleo del material, de modo que la superficie exterior puede sobrecalentarse, mientras que el interior permanece más frío. Sin embargo, cuando se emplean microondas, la energía se disipa de manera uniforme en todo el material, ya que el calor se induce a nivel molecular, mediante la conversión directa de la energía electromagnética en calor. La rotación de dipolos y la conducción iónica son los dos mecanismos más importantes responsables del calentamiento dieléctrico por microondas. A través de la interacción de la rotación de dipolos, las moléculas polares intentan alinearse con el campo eléctrico de las microondas, que cambia rápidamente. Por otro lado, se produce un sobrecalentamiento instantáneo de la sustancia iónica mediante el mecanismo de conducción iónica, que se debe al movimiento iónico generado por el campo eléctrico. De esta manera, se logra una transferencia de energía más eficiente a medida que aumenta la temperatura.

Basado en un calentamiento selectivo, el tratamiento con microondas ofrece un enfoque prometedor en el tratamiento térmico de residuos biológicos, especialmente lignocelulósicos (Fan et al., 2013). En este sentido, el tratamiento con microondas es una tecnología alternativa capaz de acelerar reacciones químicas. Además, presenta ventajas adicionales como alta selectividad y uniformidad, lo cual requiere menos energía para el pretratamiento de biomasa.

Bajo este enfoque, la presente investigación propone el desarrollo de películas biodegradables de almidón de maíz y alcohol polivinílico, reforzadas con microfibras de celulosa, obtenidas del bagazo de cebada mediante tratamiento asistido por microondas. Este estudio integra el aprovechamiento sustentable de residuos agroindustriales con tecnologías limpias de procesamiento, buscando generar materiales con propiedades mecánicas, térmicas y de barrera superiores, adecuados para aplicaciones en empaques biodegradables dentro de los sectores alimentario, farmacéutico y biomédico.

De este modo, la investigación contribuye a la reducción del impacto ambiental derivado del uso de plásticos convencionales, promueve el uso racional de los recursos naturales y fomenta la transición hacia sistemas productivos sostenibles basados en la innovación tecnológica, la química verde y la economía circular, pilares fundamentales del campo de las Ciencias Ambientales.

II.ANTECEDENTES

2.1 Películas flexibles

Con el desarrollo de la industria de los plásticos, la producción global ha aumentado rápidamente de 1.5 millones de toneladas en 1950 a 348 millones de toneladas en 2017 (Qi et al., 2020). En este sentido, los polímeros sintéticos se han convertido en los principales materiales de muchos productos, desplazando a metales, vidrios, cerámicas y madera. Entre los mercados finales más grandes para los plásticos se encuentra el sector de embalaje (39.9%), el sector de la construcción (19.7%) y el sector agrícola, el cual ocupa una posición inferior pero aún representa el 3.3% de la demanda total de plásticos (Figura 1) (Horodytska et al., 2018a).

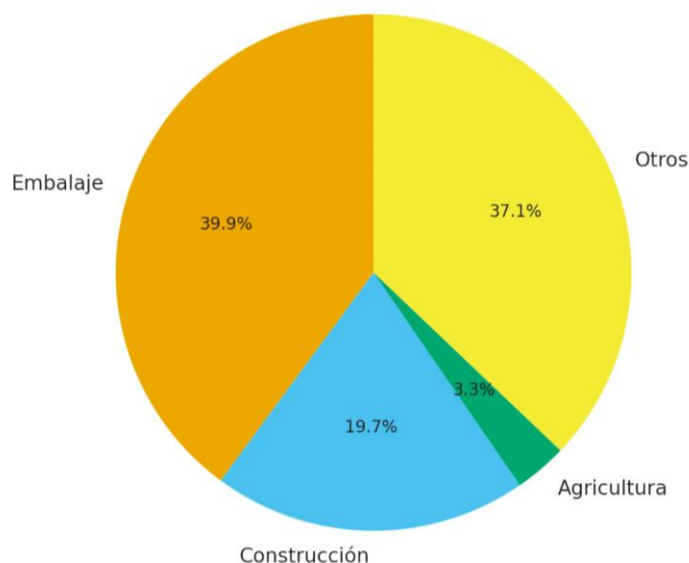






Figura 1. Distribución del consumo global de plásticos por sector.

Estudios recientes reportan que, entre los cuatro principales tipos de plásticos de consumo, se encuentran el polietileno (PE), el polipropileno (PP), el poliestireno (PS) y el cloruro de polivinilo (PVC). Su aplicación y uso se debe principalmente a sus excelentes propiedades de barrera y mecánicas, a su amplia disponibilidad y a

su rentabilidad (Asgher et al., 2020). En la Tabla 1 se presentan los principales tipos de plásticos y algunos ejemplos de sus aplicaciones.

Tabla 1. Plásticos de mayor consumo y sus distintas aplicaciones.

| Plástico | Propiedades | Aplicaciones |
|------------------------------------|---|---|
| Polietileno (PE) | Alta resistencia química, flexible, buen aislante eléctrico |  <p>Bolsas, botellas, envases, films</p> |
| Polipropileno (PP) | Ligero, resistente al calor, buena resistencia a la fatiga |  <p>Tapas de envases, fibras textiles, empaques para alimentos</p> |
| Poliestireno (PS) | Transparente, rígido o expandido, buen aislante térmico |  <p>Vasos desechables, embalajes protectores, cajas de CD</p> |
| Cloruro de polivinilo (PVC) | Duradero, resistente al agua y a productos químicos |  <p>Tuberías, ventanas, cables eléctricos</p> |

2.1.1 Impacto ambiental de las películas flexibles.

No obstante, los polímeros derivados de petróleo poseen una estructura de carbono altamente resistente a la degradación hidrolítica y enzimática. Como resultado de la falta de degradación se acumulan, generando impactos adversos en la salud humana y los recursos naturales. Actualmente, solo alrededor del 18% de los residuos plásticos generados a nivel mundial son reciclados y aproximadamente el 24% se incinera, mientras que el resto se deposita en rellenos sanitarios o se libera al medio ambiente, donde se acumula durante décadas.

De acuerdo con el informe elaborado por Singh et al. (2017), la producción de residuos sólidos plásticos a nivel global alcanzo una cifra total de 150 millones de toneladas (Singh et al., 2017a). Se ha encontrado basura plástica en todas las principales cuencas oceánicas, con una estimación de que solo en 2010 ingresaron al entorno marino entre 4 y 12 millones de toneladas métricas (Mt) de desechos plásticos generados en tierra. También se informa cada vez más sobre la contaminación de los sistemas de agua dulce y los hábitats terrestres (Geyer et al., 2017b). Los residuos plásticos oceánicos tienden a adsorber contaminantes orgánicos persistentes como bifenilos policlorados (PCBs, por sus siglas en ingles), pesticidas e hidrocarburos aromáticos policíclicos, debido a su alta afinidad por compuestos hidrofóbicos en comparación con el agua o los sedimentos. Finalmente, se ha documentado que cerca de 700 especies marinas interactúan con los plásticos a través de procesos de ingestión o asfixia, lo que evidencia el grave impacto ecológico derivado de la contaminación plástica marina (Law et al., 2014).

De todos los materiales plásticos, las películas flexibles están siendo cada vez más populares, debido principalmente a su versatilidad, ligereza y resistencia, entre otras propiedades. Las aplicaciones de las películas plásticas son diversas, pero de acuerdo a su aplicación, generalmente se pueden dividir en dos categorías: envases y no envases. A su vez, los productos de envase se dividen en envases de consumo y no de consumo (comerciales e industriales). Los envases de consumo también se llaman envases primarios y su función principal es proteger el producto. Los envases comerciales e industriales se encuentran en el siguiente nivel del sistema

de envases. Otros términos ampliamente utilizados son envases secundarios y terciarios. Su principal propósito es agrupar varios envases primarios para facilitar y asegurar el transporte. El sector no relacionado con el empaque incluye películas para agricultura, construcción, bolsas de basura, etiquetas, entre otros (Horodytska et al., 2018b). En cuanto a la estructura final, las películas flexibles se pueden clasificar en dos grupos: películas monocapa, las cuales están compuestas por una lámina de polímero termoplástico de PE, PP o PET, cuyo grosor, normalmente se encuentra en el rango de 20 a 200 μm . Estas películas se utilizan comúnmente para la producción de embalajes secundarios y terciarios (por ejemplo, películas de envoltura) y en menor medida para aplicaciones agrícolas y de construcción. En cuanto a las películas multicapa, su estructura está compuesta por diferentes láminas que pueden ser de materiales poliméricos (termoplásticos) y no poliméricos, como papel o láminas de aluminio (Figura 2) (Horodytska et al., 2018a).

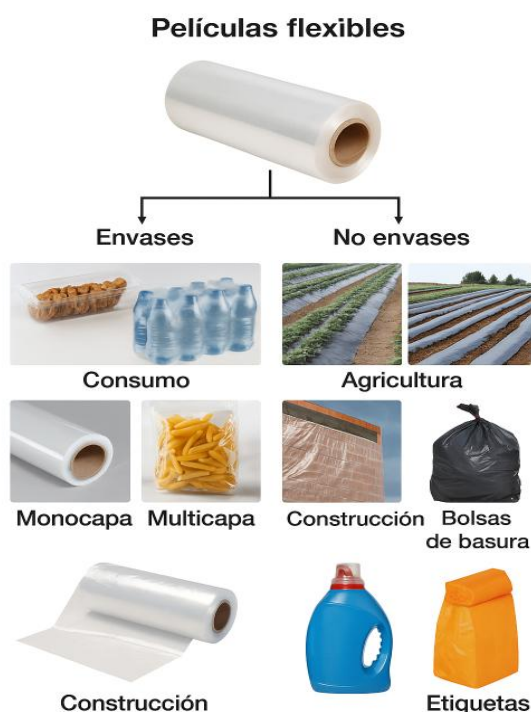


Figura 2. Clasificación de las películas flexibles de acuerdo a su estructura final.

No obstante, un problema crítico asociado con este sector es la creciente generación y acumulación de residuos plásticos no biodegradables. Debido a su bajo costo y facilidad de producción, muchos productos plásticos se diseñan para un solo uso o con una vida útil muy corta, lo que favorece su desecho prematuro. En 2014, las películas plásticas flexibles representaron aproximadamente el 34% de todos los envases plásticos, lo que equivale a 414,000 toneladas de empaques flexibles colocados en el mercado anualmente. Tan solo en América del Norte, se generaron cerca de 630,000 toneladas de bolsas de transporte. A nivel global, se proyecta que el volumen de envases flexibles de consumo aumente de 27.4 millones de toneladas en 2017 a 33.5 millones de toneladas en 2022 (Horodytska et al., 2018b). Mientras que en la Unión Europea se generan aproximadamente 25 millones de toneladas anuales de residuos plásticos posconsumo. En Estados Unidos, los plásticos representan cerca del 13% de los residuos sólidos municipales, y en Europa este porcentaje oscila entre el 5% (Alemania y Finlandia) y el 15% (Suiza). En países como Noruega y Suecia se ha estimado que más del 50% de los plásticos en residuos domésticos corresponden a películas, principalmente de PE. Finalmente en el sector agrícola europeo, se generan aproximadamente 615,000 toneladas de residuos plásticos cada año (Singh et al., 2017b). Sin embargo, este crecimiento viene acompañado de una problemática ambiental crítica, la generación y acumulación de residuos plásticos no biodegradables. Dicha acumulación de macro plásticos deriva, con el tiempo, en una creciente presencia de micro plásticos. Actualmente se reconoce de manera generalizada que la contaminación por micro plásticos representa una de las mayores amenazas de origen antropogénico para el funcionamiento de los sistemas terrestres. En los ecosistemas dulceacuícolas y marinos, la presencia de grandes cantidades de micro plásticos es prácticamente ubicua y se ha asociado con múltiples efectos negativos sobre la salud de los organismos acuáticos. En contraste, en ambientes terrestres y, particularmente en suelos agrícolas, los microplásticos (MPs) pueden ingresar al suelo de manera directa, a través de la aplicación de biosólidos, el riego con aguas contaminadas o la deposición atmosférica; incluso de forma indirecta, por la degradación *in situ* de plásticos de mayor tamaño, como es el caso de las películas plásticas de acolchado

(Horton et al., 2017). Los recientes avances en ciencias ambientales, microbiología, genética y toxicología, han permitido investigar la presencia y los posibles efectos de los microplásticos en distintos niveles tróficos y compartimentos ambientales (Wang et al., 2019). El conocimiento actual sobre sus efectos potenciales proviene, en gran medida, de estudios realizados con plásticos convencionales como polipropileno (PP), poliestireno (PS), polietileno (PE) y polietileno tereftalato (PET) (Prata et al., 2019). Estudios recientes han demostrado que la ingestión de microplásticos puede causar lesiones físicas, inflamación y actuar como vía de incorporación de contaminantes ambientales (aditivos plásticos, metales, contaminantes orgánicos persistentes, hidrocarburos aromáticos policíclicos, DDT, bifenilos policlorados) a las redes tróficas (Hahladakis et al., 2018). Se han documentado efectos tóxicos como alteraciones de procesos biológicos, irritación gastrointestinal, disbiosis del microbioma, disrupción del metabolismo lipídico y estrés oxidativo (de Sá et al., 2018). Estas evidencias plantean preocupaciones significativas, dado que la ingestión, inhalación y absorción dérmica de MPs pueden provocar bioacumulación y biomagnificación de compuestos tóxicos, representando un riesgo emergente para la salud humana.

Por ello, en la actualidad existe una gran demanda en el desarrollo de materiales más ecológicos para la sociedad, debido a la conciencia por el cuidado del medio ambiente, el agotamiento de los combustibles fósiles y las crecientes preocupaciones ecológicas. En un futuro previsible se requerirá que tanto las industrias como los proveedores sean más conscientes de los desafíos que enfrentan debido a la disponibilidad de recursos y, por ende, decidan utilizar materias primas más sostenibles y renovables, lo cual ha dado como resultado que el interés en algunos polímeros naturales ha crecido enormemente. En los últimos 10 años se ha incrementado el número investigaciones enfocadas al estudio y desarrollo de materiales biodegradables, también conocidos como biocompositos o bioplásticos, cuyas propiedades físicas y químicas contribuyen a su capacidad para iniciar un proceso de biodegradación, el cual ocurre en dos etapas principales: iniciando con la descomposición física, que implica la fragilización y fragmentación,

seguido de la mineralización caracterizada por la desintegración del polímero mediante la acción de microorganismos y otros agentes físicos.

2.2 Biopolímeros como alternativa al uso de polímeros sintéticos: propiedades, características y aplicaciones

Los bioplásticos se pueden clasificar en función de su origen y su método de obtención. Estos abarcan a los bioplásticos extraídos directamente de biomasa natural, biopolímeros producidos por microorganismos, biopolímeros sintetizados químicamente a partir de biomasa y los polímeros sintéticos derivados del petróleo (Figura 3). En este sentido, en el sector del embalaje de alimentos, la creación de materiales a partir de biomasa está ganando relevancia debido a sus características comestibles, no tóxicas, biocompatibles, además de poder ser extraídos a partir de residuos o subproductos derivados de la agricultura y la industria alimentaria (Adrah et al., 2020a).

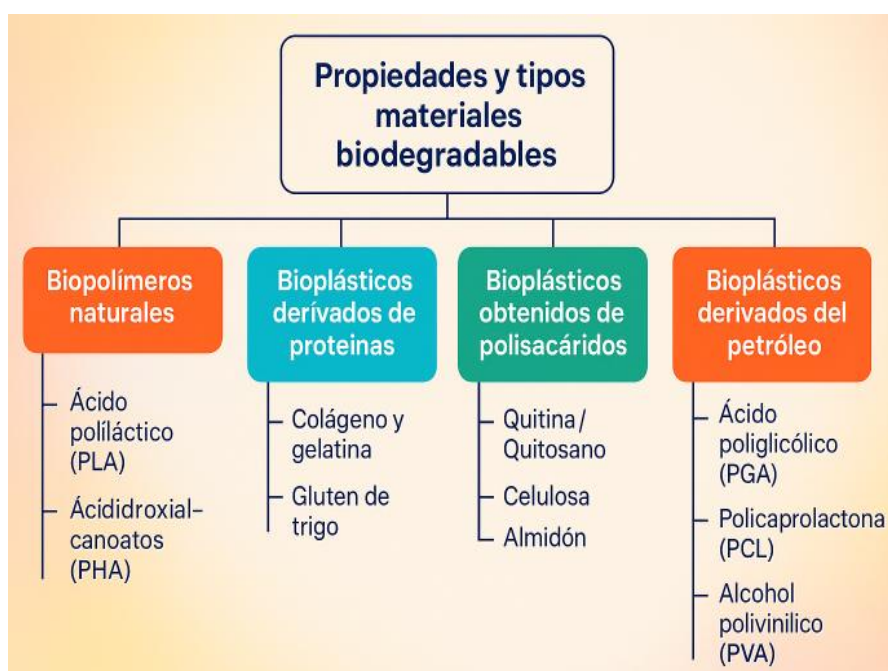


Figura 3. Clasificación de los biopolímeros empleados en el sector de embalaje.

2.2.1 Bioplásticos derivados del petróleo

Los plásticos biodegradables de origen petroquímico incluyen polímeros cuya estructura química permite su degradación bajo condiciones específicas (Cameron & Kamvari-Moghaddam, 2008). Entre los principales ejemplos reportados en la literatura destacan:

2.2.2 Ácido poliglicólico (PGA)

Poliéster alifático lineal, altamente cristalino, con punto de fusión entre 220 y 225 °C. Se caracteriza por una rápida tasa de degradación y baja solubilidad en solventes orgánicos, limitando su uso biomédico.



Figura 4. Estructura química del ácido poliglicólico.

2.2.3 Policaprolactona (PCL)

Polímero lineal semi cristalino, con punto de fusión bajo (60 °C) y transición vítrea de -60 °C. Es hidrofóbico, posee una lenta degradación hidrolítica, adecuado para aplicaciones médicas como sistemas de liberación controlada y biomateriales implantables (Abdo et al., 2017).



Figura 5. Estructura química de la Policaprolactona

2.2.4 Alcohol polivinílico (PVA):

Derivado del acetato de **polivinilo**, su **punto de fusión se encuentra entre los 180 y 190 °C**. **Este polímero destaca por sus excelentes propiedades** mecánicas y su biodegradabilidad, así como por su resistencia al oxígeno y aromas, debido a ello posee un gran potencial para su aplicación en la industria alimentaria y de embalaje (Teodorescu et al., 2019).

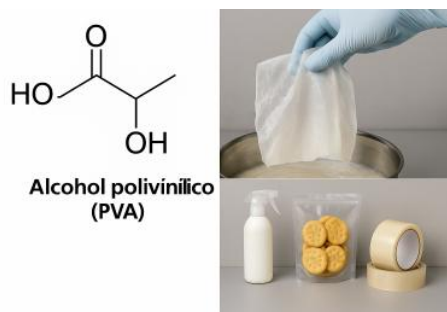


Figura 6. Estructura química del alcohol polivinílico

2.3 Biopolímeros naturales.

Provenientes de fuentes renovables, estos polímeros presentan propiedades físico-químicas que permiten su biodegradación, dependiendo de su estructura molecular y del entorno.

2.3.1 Ácido poliláctico (PLA):

Termoplástico alifático, sintetizado por fermentación de carbohidratos como el almidón de maíz, bagazo de caña azucarera y otras fuentes renovables de biomasa. Posee buena resistencia mecánica (hasta 70 MPa) y es biocompatible, aunque su fragilidad limita ciertas aplicaciones, motivo por el cual se investiga su modificación mediante copolimerización o refuerzo (Nofar et al., 2019).

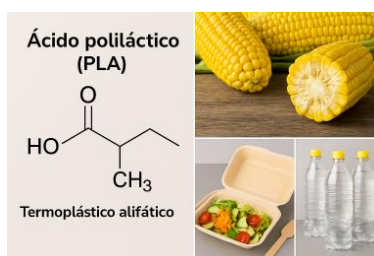


Figura 7. Estructura química del ácido poliláctico.

2.3.2 Polihidroxialcanoatos (PHA):

Familia de poliésteres producidos por microorganismos con propiedades similares al polipropileno. Destacan el PHB, de alta cristalinidad, pero frágil y el PHBV, copolímero más flexible, con mejores propiedades mecánicas. Son adecuados para aplicaciones biomédicas y de empaque (Aljuraifani et al., 2019).

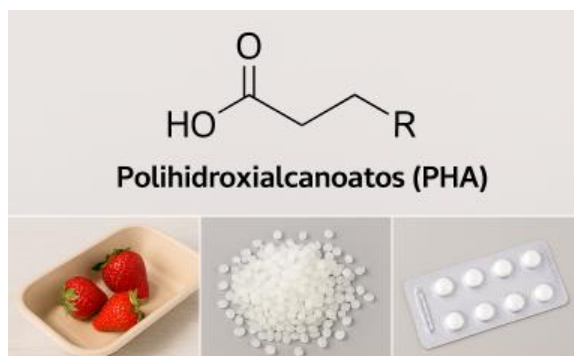


Figura 8. Estructura química de los polihidroxialcanoatos.

2.4 Biopolímeros derivados de proteínas

Las proteínas son polímeros amorfos tridimensionales, estabilizados principalmente por interacciones tales como puentes de hidrogeno, interacciones hidrofóbicas, así como enlaces disulfuro, susceptibles de estabilizarse mediante procesos de mezclado en presencia de plastificantes para obtener bioplásticos. Algunos ejemplos incluyen:

2.4.1 Colágeno y gelatina:

Derivados del tejido conectivo animal, son hidrofílicos y poseen propiedades fisicoquímicas que pueden mejorar al combinarlas con proteínas de soya, ácidos grasos y algunos polisacáridos. Este tipo de proteínas son producidas comercialmente a bajos costos, lo que les permite ser ampliamente utilizadas en la industria biomédica para elaborar materiales quirúrgicos y en la industria alimentaria para producir geles y películas comestibles (Shekhter et al., 2017).



Figura 9. Estructura química del colágeno.

2.4.2 Gluten de trigo:

Proteína insoluble de bajo costo y alta disponibilidad. Exhibe buena resistencia mecánica y transparencia. Es capaz de ser aplicada en diversas áreas. Los materiales que se han desarrollado derivados de esta proteína presentan excelentes características como lo son homogeneidad, transparencia, resistencia al

agua, resistencia mecánica y propiedades de barrera. Algunos autores han reportado la obtención de películas a base de gluten empleando técnicas como extrusión, moldeo por compresión y vertido en placa (Rydz et al., 2018).

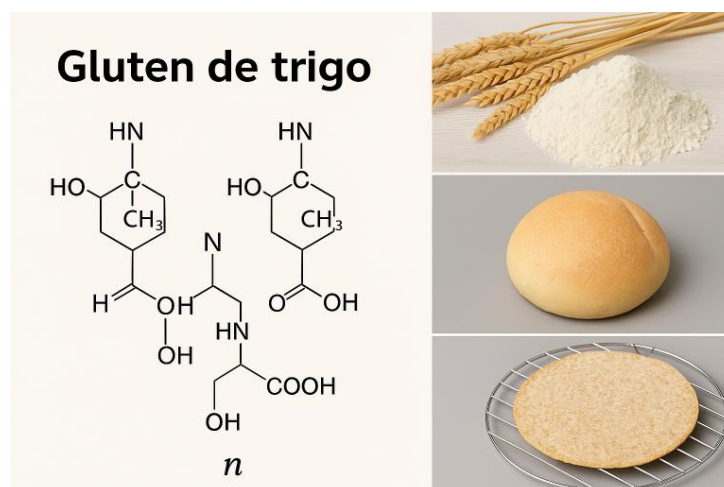


Figura 10. Estructura química del gluten.

2.5 Biopolímeros obtenidos de polisacáridos

Los polisacáridos son polímeros naturales, representan una fuente abundante para el desarrollo de bioplásticos. Los más estudiados son:

2.5.1 Quitina/Quitosano:

Son polisacáridos presentes en los exoesqueletos de crustáceos y de hongos. La quitina es un polímero lineal tan abundante como la celulosa. Por otra parte, el quitosano es producido por des acetilación alcalina de la quitina, químicamente está constituido por sub unidades de D-glucosamina y N-acetil glucosamina unidas mediante enlace glucosídico (Fernando et al., 2016). Es biodegradable, no toxico, biocompatible y presenta propiedades antimicrobianas. Se utiliza en la industria farmacéutica, agrícola y alimentaria (Aizat & Aziz, 2019).

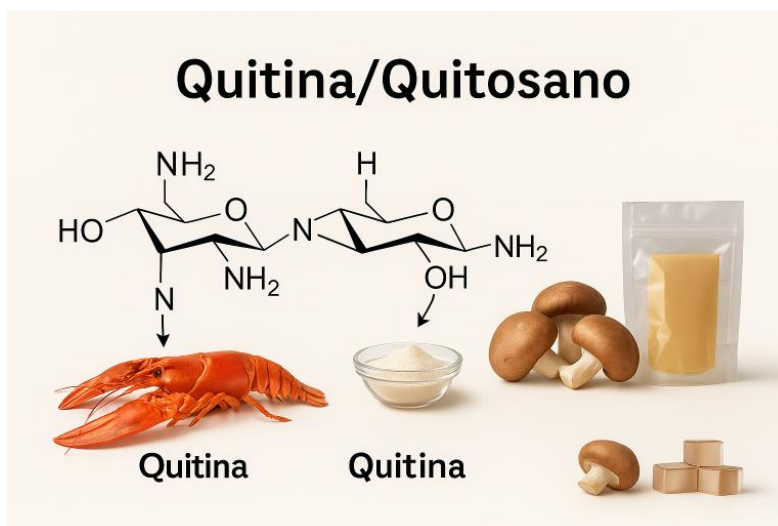


Figura 11. Estructura química de la quitina y el quitosano.

2.5.2 Almidón:

En atención a la creciente necesidad de sustituir a los polímeros derivados del petróleo se ha realizado una gran cantidad de investigaciones. Está constituido por amilosa y amilopectina, puede transformarse en almidón termoplástico (TPS) mediante gelatinización. Es económico y biodegradable, utilizado principalmente en el desarrollo de empaques alimentarios primarios, así como recubrimientos comestibles. No es tóxico, presenta una excelente biocompatibilidad con otros polímeros y posee excelentes propiedades mecánicas (Castillo et al., 2019).

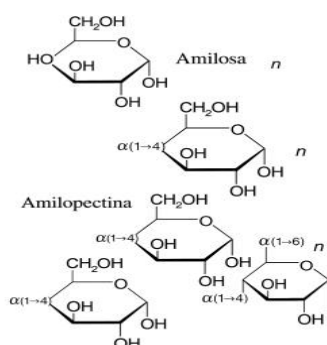


Figura 12. Constituyentes del almidón.

2.5.3 Celulosa

La celulosa, reconocida como el recurso renovable más abundante del planeta, presenta una producción anual aproximada de 1.5×10^{12} toneladas y constituye el principal componente estructural de las paredes celulares de las plantas. Además de los vegetales, algunas especies de bacterias y algas también son capaces de sintetizar celulosa. Gracias a su gran abundancia, la celulosa puede considerarse una fuente prácticamente inagotable de materia prima para la producción de bioproductos sostenibles, comúnmente denominados “productos verdes”. Estructuralmente, la celulosa es un homopolímero lineal de monómeros de glucosa, unidos covalentemente mediante enlaces glucosídicos β -(1,4); es decir, los monómeros de glucosa cíclicos se enlazan a través de una reacción de policondensación entre el grupo hidroxilo del carbono 1 (C1) de una unidad de glucosa y el carbono 4 (C4) de la molécula adyacente (Moon et al., 2011a). Cada unidad de glucosa se encuentra rotada 180° con respecto a la siguiente a lo largo del eje de la fibra, por lo que tradicionalmente se ha considerado que la celobiosa, un dímero de glucosa, constituye la unidad repetitiva del polímero de celulosa (Figura 13).

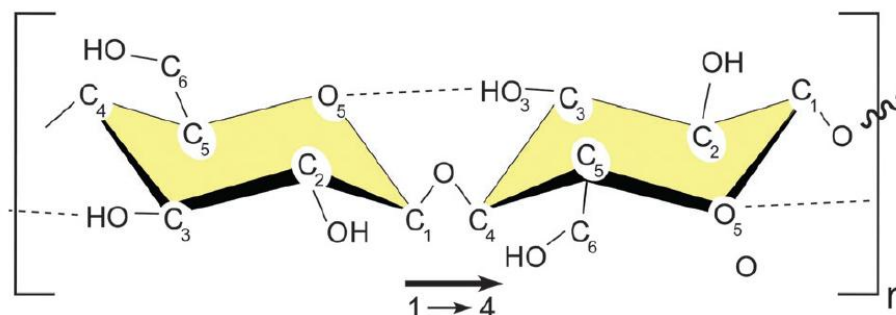


Figura 13. Estructura química de la celulosa.

2.6 Películas a base de mezclas de almidón y alcohol polivinílico (PVA) y sus propiedades.

El uso intensivo de plásticos derivados del petróleo ha generado un impacto ambiental severo, manifestado en la contaminación del suelo y de los océanos, así como en la acumulación persistente de microplásticos. Frente a esta problemática, la investigación científica ha orientado sus esfuerzos hacia el desarrollo de materiales poliméricos biodegradables que mantengan propiedades funcionales competitivas y sean compatibles con los principios de la sostenibilidad ambiental.

En este contexto, el almidón y el alcohol polivinílico (PVA) se posicionan como dos de los materiales más prometedores para la elaboración de bioplásticos renovables y degradables. El almidón, abundante en fuentes vegetales como el maíz, la papa o el arroz, presenta ventajas ecológicas y económicas, pero requiere modificaciones estructurales para superar su baja resistencia mecánica y su sensibilidad a la humedad. Por otro lado, el PVA es un polímero biocompatible y de excelentes propiedades ópticas y barrera, aunque su degradación natural es lenta y su costo relativamente alto.

Las mezclas poliméricas formadas por almidón y alcohol polivinílico (PVA) representan una de las estrategias más prometedoras en el desarrollo de materiales biodegradables con propiedades mejoradas. Ambos polímeros son hidrofílicos, biodegradables y poseen grupos funcionales capaces de formar enlaces de hidrógeno entre sí, lo cual favorece una alta miscibilidad y genera sistemas multicomponentes con comportamiento sinérgico.

Siddaramaiah et al. (2004), estudiaron compuestos de PVA reforzados con almidón, concluyendo que la incorporación de hasta 10% de almidón en la matriz de PVA mantenía propiedades mecánicas destacables, con una resistencia a la tensión de 279 kg/cm², una elongación al rompimiento de 230%. Estos hallazgos apoyan la hipótesis de que los enlaces de hidrógeno entre los grupos OH del PVA y los del almidón son responsables de la estabilidad estructural de la mezcla.

Sin et al. (2010) emplearon métodos semi empíricos para modelar las interacciones en mezclas almidón/PVA, demostrando que los parámetros de solubilidad de ambos polímeros eran muy similares, lo que sustentaba su compatibilidad y observaron desplazamientos de los grupos hidroxilo hacia números de onda más bajos en los análisis de frecuencias vibracionales, confirmando la formación de enlaces de hidrógeno. Considerando lo anterior y de acuerdo a lo reportado en la literatura las mezclas almidón PVA exhiben mayores valores de resistencia a la tracción y elongación a la rotura, en comparación con el almidón puro (Tang & Alavi, 2011). La incorporación de PVA mejora la flexibilidad del sistema, reduce la rigidez del almidón y le otorga mayor estabilidad estructural bajo tensión.

Por otro lado, Mallick et al. (2019a), estudiaron las propiedades mecánicas (esfuerzo a la tensión, porcentaje de elongación) de películas a base de almidón y PVA en distintas proporciones (30/70, 40/60 y 70/30). Los resultados que obtuvieron demostraron que las películas con mayor contenido de PVA (30/70) alcanzaron valores de resistencia a la tensión cercanos a 37.91 MPa, mientras que las películas con una mayor relación de almidón (70/30), presentaron una disminución, alcanzando valores de 22.52 MPa. Estos resultados evidencian que el exceso de almidón ocasiona una pérdida de cohesión estructural, atribuida a la débil formación de enlaces de hidrógeno y a fenómenos de aglomeración dentro de la matriz polimérica.

Mittal et al. (2020a), estudiaron las propiedades mecánicas y estructurales de películas a base de almidón y PVA, los resultados obtenidos permitieron demostrar que el incremento en el contenido de almidón redujo la resistencia a la tracción, el alargamiento a la ruptura y el módulo de Young de las películas. A pesar de ello, las películas con un 50% de almidón exhibieron una flexibilidad sobresaliente, alcanzando un alargamiento superior al 100% y una resistencia a la tracción de 9 MPa, valores que superan a los de los plásticos convencionales como el polietileno de baja densidad (LDPE), ampliamente utilizado en empaques.

En la investigación de Lim et al. (2021), se analizó la elaboración y evaluación de bioplásticos biodegradables elaborados a partir de mezclas de almidón de maíz y

alcohol polivinílico (PVA), mediante el método de moldeo por vertido de solución. El objetivo principal fue desarrollar una alternativa ecológica a los plásticos convencionales de origen petroquímico, evaluando sus propiedades mecánicas, de permeabilidad al vapor de agua, solubilidad, absorción de agua y biodegradabilidad. Los resultados demostraron que los bioplásticos de almidón puro presentaron la menor resistencia a la tracción (3.66 MPa), mientras que las películas con mayor contenido de PVA alcanzaron hasta 21.6 MPa, mostrando una mayor elasticidad y tenacidad. Aunque el índice de transmisión de vapor de agua (WVTR) no varió significativamente entre las formulaciones, el PVA incrementó la solubilidad en agua, mientras que el almidón aumentó la capacidad de absorción de humedad, alcanzando una hinchazón del 167% respecto a su peso original (Lim et al., 2021a).

Si bien diversos estudios han demostrado la viabilidad de las mezclas del almidón y el alcohol polivinílico como materiales biodegradables, algunos investigadores han señalado limitaciones significativas en sus propiedades. Una de las principales limitantes de los materiales elaborados con almidón y PVA son su baja resistencia mecánica y su alta sensibilidad a la humedad. Otro desafío importante de estas mezclas es su deficiente capacidad de barrera al agua. Tanto el almidón como el PVA poseen un elevado número de grupos hidroxilo, lo que les confiere una naturaleza altamente hidrofílica. señalaron que las formulaciones de almidón–glicerol y PVA son extremadamente sensibles a la humedad relativa (HR), registrándose disminuciones notorias en la resistencia a la tracción al aumentar la HR.

2.7 Aplicaciones de la celulosa y sus derivados, como material para mejorar las propiedades de películas poliméricas a base de almidón y alcohol polivinílico.

Sin embargo, estas películas de baja calidad están siendo mejoradas mediante el uso de plastificantes, así como la formulación de mezclas poliméricas reforzadas con celulosa (Asgher et al., 2020). Con base en estas observaciones, se ha identificado la necesidad de mejorar de manera integral las propiedades de los compuestos almidón y PVA, especialmente su resistencia mecánica y sus

propiedades de barrera, para poder satisfacer los requerimientos de aplicaciones más exigentes.

En este contexto, la celulosa se ha consolidado como un material biodegradable de alto interés, ya que presenta alta resistencia mecánica, elevada relación de aspecto, estructura en red y rápida biodegradabilidad, cualidades que han favorecido su uso como elemento de refuerzo en matrices de almidón, PVA y otros biopolímeros.

Los materiales compuestos, reforzados con celulosa, han despertado creciente interés debido a la versatilidad de sus aplicaciones (El Achaby et al., 2018; Kassab et al., 2019). No obstante, las propiedades morfológicas, químicas, físicas y mecánicas de estos agentes de refuerzo influyen significativamente en las propiedades finales de los materiales compuestos (Pandey et al., 2009; Sapkota et al., 2014).

La celulosa es el polímero natural más abundante en la Tierra presente en una gran diversidad de organismos vivos, principalmente en plantas y bacterias, aunque también se encuentra en algunos animales; con una producción anual cercana a 7.5 billones de toneladas, lo que la convierte en una fuente prácticamente inagotable de materia prima para la fabricación de bioproductos. Es el componente estructural principal de la pared celular de las plantas. Su estructura química está formada por una cadena lineal de unidades de β -D-glucopiranosas, unidas entre sí por enlaces glucosídicos β -(1-4), lo que da lugar a una arquitectura altamente ordenada (Figura 14). La abundancia de grupos hidroxilo en su estructura permite la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares, que asocian las cadenas en haces de microfibrillas. A lo largo de las microfibrillas de celulosa coexisten regiones con un alto grado de orientación (zonas cristalinas) y áreas con menor ordenamiento (zonas amorfas). Asimismo, se han descrito espacios intersticiales entre las microfibrillas que son ocupados por otros componentes estructurales del tejido vegetal, tales como hemicelulosas, lignina y pectinas. Lo que confiere a la celulosa su alta rigidez, módulo elástico y resistencia específica (Tajima et al., 2022a).

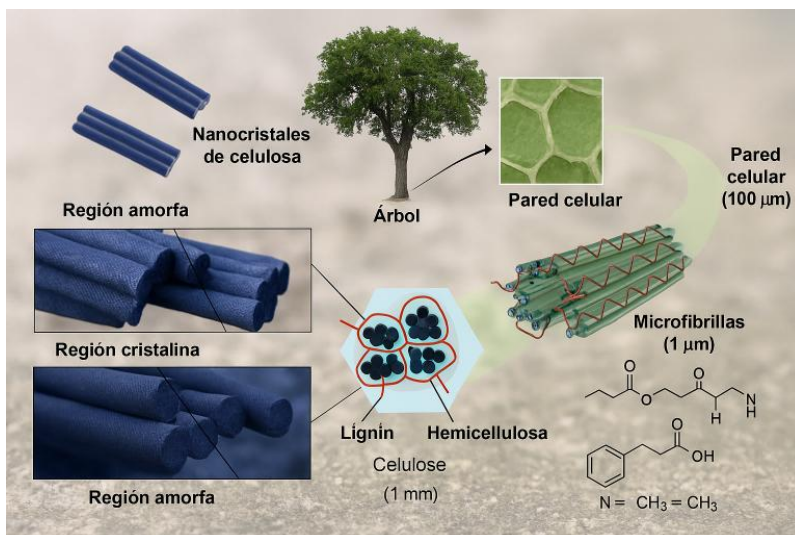


Figura 14. Estructura de la celulosa y sus constituyentes.

Puede ser biodegradada mediante oxidación enzimática por la peroxidasa, generada por hongos. Algunos estudios han reportado que existen bacterias capaces de descomponerla en subproductos no tóxicos. La ausencia de ramificaciones en su estructura favorece su estado cristalino, permitiendo obtener fibras rígidas y altamente estables. Se modifica para formar éteres (como metilcelulosa) y ésteres (como acetato de celulosa). Estos derivados son usados en empaques, textiles y aplicaciones biomédicas (Adrah et al., 2020b).

2.7.1 Fibras y fibrillas de celulosa

En condiciones naturales, la celulosa existe como celulosa tipo I o nativa, cuya estructura tridimensional comprende dos formas cristalinas: celulosa I α y I β . La proporción de estas formas varía según el organismo: algas, bacterias y plantas inferiores producen principalmente I α , mientras que plantas superiores y tunicados producen mayoritariamente I β (Gupta & Turner, 2016). Su organización comienza con las cadenas moleculares de celulosa, que se ensamblan formando fibrillas elementales o protofibrillas (de aproximadamente 36 cadenas), las cuales se agrupan en microfibrillas y posteriormente en fibras macroscópicas con diámetros de pocos micrómetros y longitudes que pueden alcanzar varios milímetros (Reddy et al., 2018). Esta organización jerárquica se establece *in situ* durante la biosíntesis

y las condiciones ambientales o biológicas, determinan las variaciones estructurales y morfológicas entre las celulosas de distintas fuentes (Figura 15). El proceso de aislamiento, de purificación y de modificación química o física de la celulosa influye directamente en sus propiedades como: la longitud de cadena, el grado de cristalinidad, la estabilidad térmica, la solubilidad y la distribución de grupos funcionales, las cuales son determinantes en su viabilidad para aplicaciones industriales y comerciales, por ejemplo, en refuerzos para biocompositos, textiles técnicos o papeles especiales (Habibi, 2014).

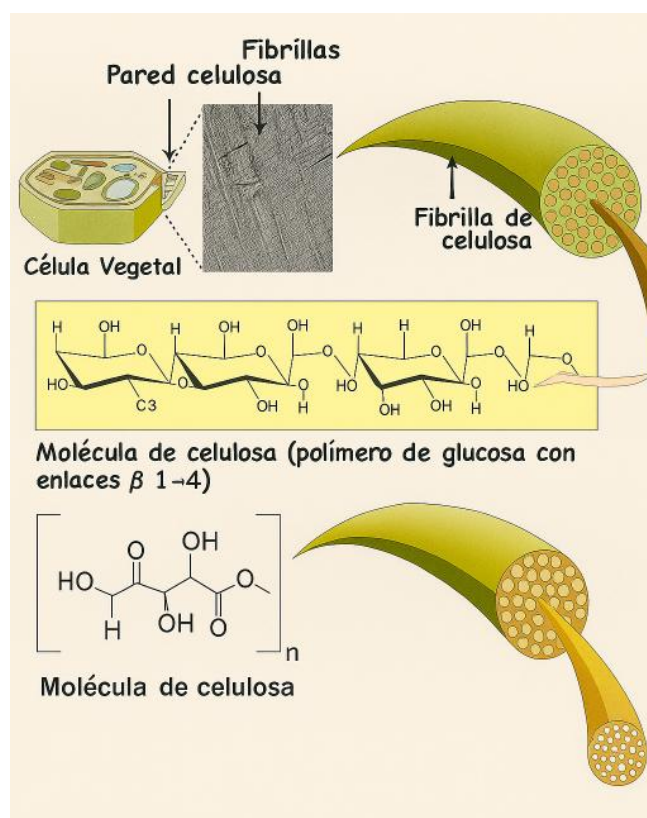


Figura 15. Fibras y fibrillas de celulosa.

2.7.2 Celulosa regenerada (RC)

La celulosa regenerada, correspondiente a la forma polimórfica tipo II, se obtiene mediante un proceso de regeneración química que implica la disolución o

hinchamiento de la celulosa nativa tipo I, seguida de su reprecipitación acuosa. Entre los solventes empleados se encuentran cupramonio, cupri-etilendiamina, LiCl/DMAc, NMMO/H₂O y más recientemente, líquidos iónicos, que representan alternativas más sostenibles (Wang et al., 2016). En este proceso, la orientación de las cadenas poliméricas cambia de una disposición paralela (celulosa I) a una antiparalela (celulosa II), lo que genera una estructura más estable desde el punto de vista termodinámico, con propiedades fibrilares más resistentes. Tecnologías como el proceso Lyocell han permitido la producción comercial de fibras regeneradas mediante NMMO, mientras que métodos más tradicionales, como la tecnología viscosa, aunque ampliamente utilizados, presentan desventajas ambientales debido a los compuestos químicos implicados. Una forma especial de regeneración es la mercerización, que consiste en el tratamiento de la celulosa con soluciones concentradas de NaOH, seguido de la eliminación del agente de hinchamiento (Figura 16). Por otro lado, la celulosa regenerada oxidada (ORC), en la que los grupos hidroxilo primarios son transformados en carboxilos, ha adquirido gran relevancia en el campo biomédico, debido a sus propiedades hemostáticas y bioabsorbibles, siendo ampliamente utilizada en procedimientos (Li et al., 2014).

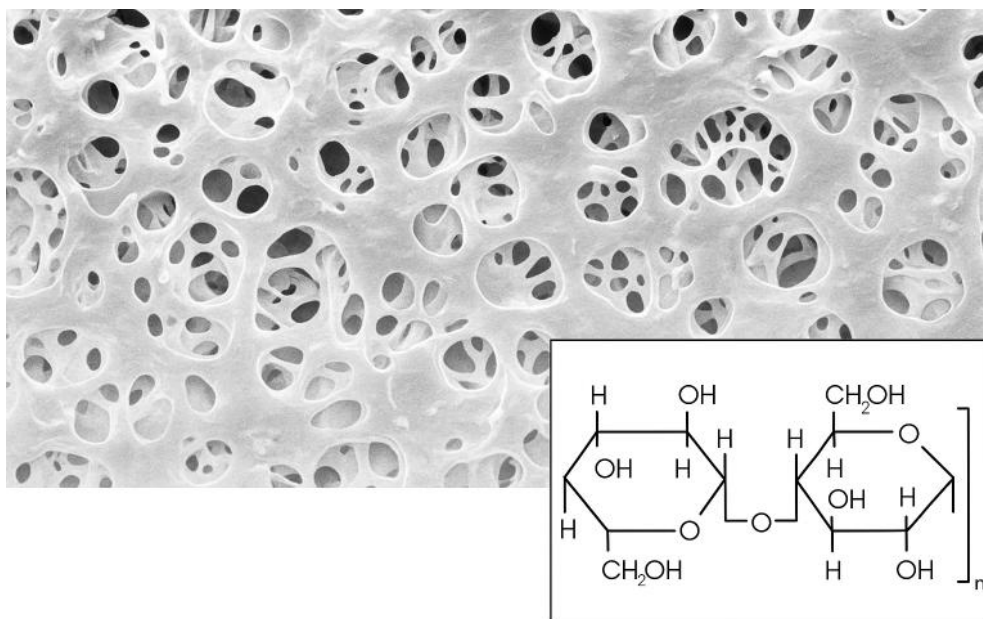


Figura 16. Celulosa regenerada.

2.7.3 Celulosa microcristalina (MCC)

El descubrimiento de la MCC se atribuye a Battista y Smith (1962), quienes desintegraron mecánicamente celulosa de rayón hidrolizada durante 15 min, obteniendo partículas de menor tamaño. Los autores plantearon que las cuchillas de una licuadora doméstica eran capaces de fragmentar los aglomerados de microcristales de celulosa hidrolizada en partículas más pequeñas. Sin embargo, el proceso condujo a la formación de una suspensión coloidal estable de MCC, que posteriormente se comercializó como Avicel (Ventura-Cruz & Tecante, 2021a).

La celulosa microcristalina (MCC) corresponde a una forma altamente purificada y parcialmente degradada de celulosa nativa tipo I, obtenida principalmente a partir de pulpa de madera de alta calidad. Su producción se lleva a cabo mediante diferentes procesos de hidrólisis controlada, que incluyen la extrusión reactiva asistida por enzimas, la explosión al vapor, o la hidrólisis ácida con ácidos minerales fuertes como H_2SO_4 , HCl o HBr (Kalita et al., 2013). La MCC presenta una morfología granular con tamaños promedio de partícula superiores a $5\ \mu\text{m}$ y posee

excelentes propiedades aglutinantes y de compactación, lo que la convierte en un excipiente de gran interés industrial (Trache et al., 2016a). Gracias a su alta pureza, inercia química y compatibilidad con numerosos compuestos activos, la MCC se utiliza ampliamente en la industria farmacéutica como aglutinante y desintegrante en tabletas y también en el sector alimentario, como agente texturizante, sustituto de grasa, emulsionante y agente de carga. Además, se ha incorporado como refuerzo en materiales compuestos y papeles especiales, debido a su gran capacidad de dispersión, estabilidad térmica y compatibilidad con matrices poliméricas (Figura 17). En los últimos años, se han investigado fuentes alternativas de MCC procedentes de residuos agroindustriales como cáscara de plátano, bagazo de caña, paja de trigo o residuos de palma con el objetivo de sustituir materias primas madereras y optimizar procesos sostenibles de obtención de celulosa microcristalina, ajustando sus propiedades fisicoquímicas a necesidades específicas de aplicación (Ventura-Cruz & Tecante, 2021b).



Figura 17. Celulosa microcristalina.

2.7.4 Celulosa micro fibrilada (CMF) y nano fibrilada (NFC).

La celulosa micro fibrilada (CMF) y la celulosa nano fibrilada (CNF) son materiales fibrosos obtenidos a partir de fibras de celulosa nativa tipo I, compuestas por fases alternadas cristalinas y amorfas. Ambas presentan una estructura entrelazada, flexible e hidrofílica, aunque se diferencian en su escala dimensional: las MFC poseen diámetros entre 10 y 500 nm, mientras que las NFC presentan anchos menores (10–50 nm) y una mayor relación de aspecto (Yi et al., 2020). Estas nano fibras se encuentran suspendidas en fase acuosa, formando geles tridimensionales estables incluso a bajas concentraciones, debido a la red de enlaces de hidrógeno entre las microfibrillas. Su obtención generalmente implica tratamientos mecánicos intensivos, que incluyen refinado, homogeneización a alta presión, molienda o crio clasificación. Estos procesos originan una red interconectada de microfibrillas con diámetros de 10–500 nm y relaciones de aspecto de 50 a 100. Si bien la principal fuente de MFC y CNF ha sido tradicionalmente la pulpa de madera, en la actualidad se emplean materias primas lignocelulósicas procedentes de la agroindustria, tales como paja de trigo, bagazo de caña, residuos de papa, pulpa de remolacha, cáscara de palma y mazorca de maíz, entre otros (Julie-Chandra et al., 2016). Para reducir el consumo energético y mejorar la eficiencia del proceso, se han implementado tratamientos físico-químicos y biológicos previos, como pretratamiento alcalino, la hidrólisis enzimática o la oxidación mediada por TEMPO, que facilitan la fibrilación y aumentan la productividad de NFC (Klemm et al., 2018). Estos enfoques permiten obtener nano fibras con alta cristalinidad, estabilidad coloidal y gran superficie específica, características que las hacen atractivas para su aplicación en biocompositos, recubrimientos, empaques sostenibles, papel y biomateriales (Figura 18).

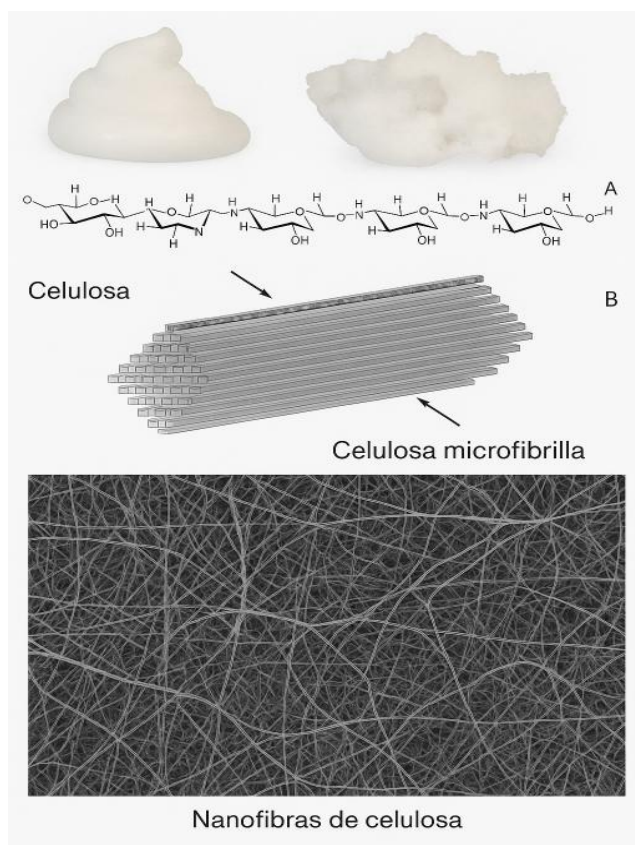


Figura 18. Celulosa micro fibrilada y celulosa nano fibrilada.

2.7.5 Nanocelulosa bacteriana (NCB).

La nanocelulosa bacteriana (NCB) es una forma altamente pura de celulosa producida extracelularmente por diversas especies bacterianas, tanto Gram negativas como: *Acetobacter*, *Alcaligenes*, *Azotobacter*, *Rhizobium*, *Salmonella* y *Pseudomonas*, como Gram positivas, entre ellas *Sarcina ventriculi* (Klemm et al., 2018). Entre ellas, las del género *Acetobacter* (especialmente *Acetobacter xylinus*, *A. hansenii* y *A. patetianus*) son las más eficientes productoras de BNC, generando una red tridimensional de nano fibrillas durante su cultivo en medios acuosos ricos en fuentes de carbono y nitrógeno, generalmente en periodos de pocos días (Tajima et al., 2022b). La NCB se forma como un gel o película constituida por fibrillas en forma de cintas entrelazadas de menos de 100 nm de ancho, compuestas a su vez por nano fibrillas más finas (2 a 4 nm de diámetro) que se organizan en redes tridimensionales continuas y homogéneas. A diferencia de la celulosa vegetal,

la BNC presenta una ausencia total de hemicelulosa y lignina, lo que le confiere una pureza química superior, mayor grado de polimerización, alta capacidad de retención de agua, gran hidrofiliidad y resistencia mecánica elevada, propiedades derivadas de su arquitectura nano fibrilar altamente ordenada (Klemm et al., 2018). No obstante, las características morfológicas, el grado de cristalinidad y el rendimiento de la NCB pueden variar significativamente en función de la composición del medio de cultivo, el pH, la temperatura y la cepa bacteriana utilizada. Gracias a su biocompatibilidad y biodegradabilidad, la NCB se ha empleado en múltiples campos, incluyendo materiales médicos, andamios para ingeniería de tejidos, liberación controlada de fármacos y dispositivos electrónicos flexibles (Figura 19).

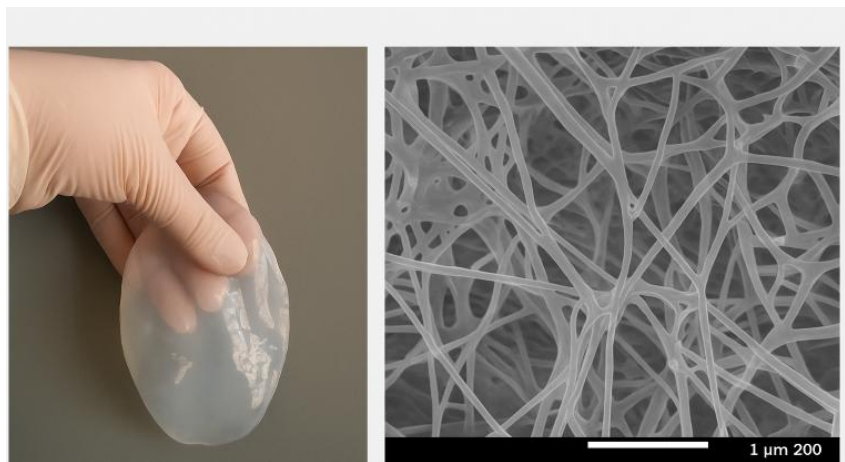


Figura 19. Nanocelulosa bacteriana.

2.7.8 Nanocristales de celulosa (NCC)

Los nanocristales de celulosa (NCC), también denominados nanocelulosa cristalina (CNC) o “cellulose whiskers”, constituyen una de las formas más estudiadas de nanocelulosa, debido a su elevado grado de cristalinidad, estabilidad coloidal y propiedades ópticas y mecánicas excepcionales. Generalmente, los NCC se obtienen a partir de fibras celulósicas mediante un proceso relativamente sencillo basado en la hidrólisis ácida controlada de la biomasa, utilizando principalmente

ácido sulfúrico concentrado (60–64%) o, en menor medida, otros ácidos minerales fuertes como HCl o HBr (Kos et al., 2014b). Estas partículas presentan dimensiones que varían entre 5–20 nm de ancho y 100–2000 nm de longitud, dependiendo de la fuente de celulosa y del método de aislamiento empleado (Dufresne, 2013). Los NCC obtenidos mediante ácido sulfúrico presentan una alta estabilidad coloidal debido a la presencia de grupos sulfato cargados negativamente en su superficie, los cuales generan fuerzas de repulsión electrostática que evitan la floculación, permitiendo mantener suspensiones estables durante largos periodos. Esta propiedad es fundamental para su uso en sistemas coloidales, películas transparentes y recubrimientos funcionales. Recientemente el desarrollo de tecnologías híbridas que combinan tratamientos enzimáticos, físicos y químicos sostenibles ha permitido la producción ecológica de nanocelulosa cristalina con aplicaciones en sectores como biomedicina, empaques biodegradables, óptica avanzada y nanocompuestos estructurales (Figura 20).

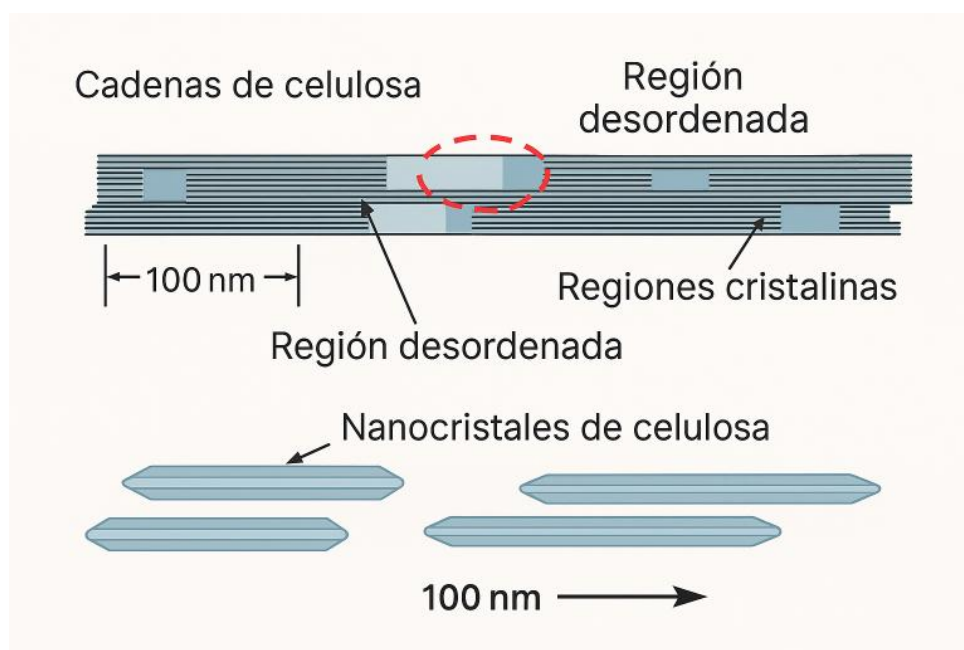


Figura 20. Nanocristales de celulosa.

2.8 Residuos agroindustriales

2.8.1 Clasificación de los residuos agroindustriales

Los residuos agroindustriales, especialmente los generados en la industria alimentaria, pueden clasificarse en dos grandes categorías: residuos agrícolas y residuos agroindustriales (Figura 21). Esta distinción se establece con base en el origen del residuo dentro de la cadena de procesamiento y en la naturaleza de los subproductos generados. Los residuos agrícolas se definen como aquellos remanentes derivados del procesamiento de materias primas agropecuarias, tales como frutas, hortalizas, productos cárnicos, avícolas, lácteos y cultivos agrícolas. Generalmente, estos residuos se presentan en forma de tallos, hojas, semillas, cáscaras, bagazo o pulpa vegetal, los cuales no son necesarios para la elaboración del producto final. Por otra parte, los residuos agroindustriales comprenden los efluentes líquidos y sólidos generados durante los procesos de transformación en la industria alimentaria. Estos incluyen los subproductos de las industrias de jugos y frutas, que generan cáscaras, bagazo y residuos de pulpa de frutas, así como los desechos provenientes de la fabricación de frituras, donde se desechan las cáscaras de papa o yuca como parte del proceso de pelado y corte (Sadh et al., 2018a).

Residuos agroindustriales



Figura 21. Clasificación de los residuos según su origen.

2.8.2 Impacto ambiental de los residuos agroindustriales.

El crecimiento poblacional sostenido ha impulsado la expansión de la industria de alimentos y bebidas en muchos países, lo que ha incrementado tanto la producción como la generación de residuos. Las industrias de procesamiento de alimentos generan anualmente grandes cantidades de residuos orgánicos y efluentes asociados, derivado de actividades como la producción de jugos, botanas, cárnicos, confitería, extracción de aceites, procesamiento de leche, frutas procesadas, procesamiento de productos marinos entre otros.

En Europa se estima que anualmente se desperdician alrededor de 29 millones de toneladas de productos lácteos, generados principalmente en la industria de procesamiento, por el deterioro microbiológico durante el almacenamiento y distribución, así como por manejo inadecuado en la cadena de suministro (Mahboubi et al., 2017).

La industria cárnica, avícola y de procesamiento de huevos constituye uno de los sectores más amplios y económicamente significativos dentro de la cadena alimentaria mundial. Sin embargo, el crecimiento de esta industria ha traído consigo un incremento considerable en la generación de subproductos animales, residuos de mataderos y aguas residuales, lo cual representa un desafío ambiental de gran magnitud. Se estima que los residuos no comestibles derivados del sacrificio animal corresponden al 49% en bovinos, 47% en ovinos y caprinos, 44% en porcinos y 37% en aves de corral, generando grandes volúmenes de desechos orgánicos con un alto potencial contaminante (Adhikari et al., 2018). Entre los principales residuos producidos en estas industrias se encuentran plumas, pelos, pieles, cuernos, pezuñas, tejidos blandos, huesos y residuos de despiece. A ello se suma el efluente líquido proveniente de los mataderos, que contiene restos de sangre, proteínas, grasas animales (como sebo y manteca), detergentes y altas concentraciones de materia orgánica, particularmente carbono, nitrógeno y fósforo. La gestión inadecuada de estos residuos puede causar graves impactos ambientales debido a su alta carga orgánica, demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y potencial eutrofizante, lo que afecta cuerpos de agua y suelos circundantes.

En términos generales, los residuos generados por la industria olivarera están compuestos aproximadamente por 44% de residuos sólidos (OISW, por sus siglas en inglés) y 56% de efluentes líquidos (OILW, por sus siglas en inglés) (Abu-Zreig & Al-Widyan, 2002). El manejo inadecuado de estos residuos constituye un problema ambiental significativo y representa un reto técnico para los molinos y las plantas procesadoras de aceite de oliva, debido a su alto potencial contaminante y al impacto que generan sobre los ecosistemas acuáticos y terrestres. En diversos países, los residuos sólidos de la industria olivarera suelen ser incinerados o abandonados en campo, prácticas que contribuyen a la emisión de dióxido de carbono (CO₂) y a la liberación de contaminantes orgánicos volátiles. Por su parte, los efluentes líquidos (OILW) son comúnmente vertidos en sistemas de alcantarillado o cuerpos de agua, lo que afecta la calidad del agua y la biodiversidad microbiana del entorno (Hamed et al., 2015).

Por otra parte, la industria pesquera y de procesamiento de productos del mar genera elevadas cantidades de residuos, ya que entre el 50 y el 70% de la materia prima marina se desecha anualmente durante las etapas de procesamiento. A nivel mundial, esto equivale a la producción de entre 6 y 8 millones de toneladas de desechos, principalmente en forma de conchas de cangrejo, camarón y langosta. Asimismo, las industrias de procesamiento de camarón en la India generan más de 0.15 millones de toneladas de residuos cada año (Kumar et al., 2018).

Los residuos agroindustriales generados por la industria del cacao representan un desafío ambiental y, a la vez, una oportunidad para el aprovechamiento sostenible de biomasa lignocelulósica. Este sector ha mostrado un crecimiento significativo en los últimos años, situando al país como el quinto productor mundial de cacao y el tercero en América Latina. La magnitud del residuo es considerable: se estima que, por cada tonelada de grano seco de cacao, se generan aproximadamente diez toneladas de cáscara de mazorca de cacao (Lu et al., 2018). Históricamente, este residuo ha tenido usos limitados, entre ellos su aplicación como fertilizante orgánico, alimento para ganado y material adsorbente en tratamientos de aguas residuales. Asimismo, debido a su alto contenido de pectina, ha sido empleado en la extracción de polisacáridos naturales de interés industrial. Sin embargo, la disposición inadecuada de la cáscara, mediante incineración o descomposición a cielo abierto en las zonas rurales, sigue siendo una práctica común en Colombia. Estas acciones no solo favorecen la proliferación de microorganismos patógenos, sino que también contribuyen a la emisión de gases de efecto invernadero (Hozman-Manrique et al., 2023a).

Por otro lado, el girasol (*Helianthus annuus*) es un cultivo anual de amplia distribución global, empleado principalmente en la producción de aceite vegetal y productos confitados, aunque también se utiliza en la alimentación animal y como planta ornamental. Sus semillas pueden ser transformadas en harinas, alimentos funcionales o productos tostados y cocidos destinados al consumo humano. El girasol se cultiva en regiones templadas, destacando Rusia y Ucrania como principales productores, seguidos por la Unión Europea, Argentina y Turquía. En

España, alrededor de 700,000 hectáreas se destinan a este cultivo, concentradas principalmente en Castilla y León, Andalucía y Castilla La Mancha, con una producción superior a las 800,000 toneladas anuales. El cultivo de girasol genera volúmenes significativos de residuos agrícolas, principalmente en forma de tallos y restos lignocelulósicos. Se estima que produce entre 3 y 7 toneladas de materia seca por hectárea tras la cosecha. La práctica común de quema a cielo abierto de estos residuos no solo provoca emisiones contaminantes, sino que además afecta la salud humana y animal, representando un serio desafío ambiental (La Rubia et al., 2024). El residuo de soya (SR, por sus siglas en inglés), también conocido como okara, generado durante el procesamiento de productos derivados de la soya, como la leche y el tofu. Este subproducto, que se obtiene tras la filtración de la fracción soluble en agua, está compuesto aproximadamente por el 60% de carbohidratos, un 30% de proteínas, del 5 al 20% de lípidos y 3% de cenizas (Vong & Liu, 2017). A pesar de su alta disponibilidad, bajo costo y carácter renovable, gran parte de este residuo se destina a alimentación animal o es desechado directamente, provocando pérdida de recursos y contaminación ambiental.

En este sentido la generación anual de residuos agroindustriales representa un desafío ambiental de gran magnitud. Cuando estos subproductos son liberados al ambiente sin un procedimiento de disposición adecuado, pueden ocasionar contaminación ambiental y efectos adversos en la salud humana y animal. En la mayoría de los casos, estos residuos permanecen sin tratamiento ni valorización y su destino suele ser la quema, el vertido directo o la disposición en rellenos sanitarios no planificados, prácticas que contribuyen significativamente a la emisión de gases de efecto invernadero (GEI) y, por ende, al agravamiento del cambio climático. De manera adicional, el uso intensivo de combustibles fósiles incrementa este problema.

2.9 Composición química de los residuos agroindustriales.

La composición química y física de los residuos agroindustriales varía significativamente en función del origen y la naturaleza de las materias primas procesadas. En términos estructurales, estos residuos están constituidos

principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina, los cuales conforman las denominadas fibras lignocelulósicas (Tabla 2). Además, se caracterizan por ser una fuente rica en compuestos bioactivos como carotenoides, polifenoles, fibras dietéticas, vitaminas, enzimas y aceites, lo que amplía su potencial para aplicaciones biotecnológicas y nutraceuticas. De manera particular, los residuos lignocelulósicos industrial se posicionan como una fuente de materia prima altamente prometedora, debido a su abundancia, bajo costo económico y energético, así como por su contribución a la minimización de residuos y a la simplificación de su disposición final (Brinchi et al., 2013).

Tabla 2. Composición química de diferentes residuos agroindustriales.

| Residuo | Celulosa (%) | Hemicelulosa (%) | Lignina (%) |
|---------------------|---------------------|-------------------------|--------------------|
| Algodón | 87.5 | 17.1 | 0 |
| Fibras de lino | 75.9 | 20.7 | 3.4 |
| Eucalipto | 52.7 | 15.4 | 31.9 |
| Tallo de algodón | 66.2 | 18.4 | 15.4 |
| Cáscaras de girasol | 56.5 | 28 | 15.5 |
| Paja de arroz | 52.3 | 32.8 | 14.9 |
| Paja de cebada | 48.6 | 29.7 | 21.7 |
| Fibras de coco | 52.2 | 28.4 | 19.4 |
| Rastrojo de maíz | 47.4 | 30.3 | 22.3 |
| Tallos de tabaco | 44.6 | 37.2 | 14.7 |
| Olote | 48.1 | 37.2 | 22.3 |
| Paja de trigo | 44.5 | 33.2 | 24.2 |
| Paja de legumbres | 29.2 | 35.5 | 35.3 |
| Colza oleaginosa | 27.3 | 20.5 | 14.2 |
| Corteza de madera | 25.2 | 30.3 | 44.5 |
| Cáscaras de oliva | 25 | 24.6 | 50.4 |
| Periódico | 45.6 | 31.3 | 23.1 |
| Bagazo de caña | 47.4 | 29.1 | 23.5 |
| Residuo de té | 33.3 | 23.2 | 43.5 |

Fuente: Menon & Rao, (2012).

Los residuos agroindustriales representan los recursos renovables más abundantes en la Tierra. La acumulación de biomasa en grandes cantidades cada año no solo produce contaminación ambiental, sino que también representa un desafío económico para las empresas. Se producen aproximadamente 10-50 mil billones de toneladas secas por año de residuos lignocelulósicos en todo el mundo. En la actualidad, el creciente desarrollo científico y tecnológico en el campo de la celulosa se encuentra estrechamente vinculado con los avances en innovación y tecnología impulsados por la industria, los centros de investigación y las universidades a nivel mundial. Sin embargo, el factor determinante que ha permitido este avance tecnológico se asocia con los esfuerzos coordinados de gobiernos e instituciones públicas orientados a implementar estrategias globales de crecimiento sostenible, motivadas por intereses socioeconómicos, expectativas de desarrollo y, particularmente, por los retos derivados del cambio climático. Por tanto, surge la necesidad de desarrollar nuevas materias primas renovables que sustituyan los materiales convencionales de origen no renovable o que sirvan como base para nuevas tecnologías con propiedades mejoradas. En este sentido, los productos eco diseñados o bioinspirados se vislumbran como los materiales del futuro, al integrarse dentro de un modelo de bioeconomía circular que prioriza la eficiencia energética, la reducción de residuos y la valorización de recursos naturales (García et al., 2016b).

Los cereales constituyen uno de los cultivos más importantes a nivel mundial y representan una fuente fundamental en la alimentación humana. Sin embargo, las etapas de procesamiento, transformación y manufactura de productos derivados de cereales generan volúmenes significativos de residuos agroindustriales, clasificados dentro de la biomasa lignocelulósica. Se estima que aproximadamente 12.9% de los residuos alimentarios globales se originan durante el procesamiento industrial de cereales y, que cerca del 30% del peso total de los granos se pierde o desperdicia a lo largo de la cadena de producción. Estos residuos incluyen cáscaras, salvado, paja y restos fibrosos, los cuales poseen un alto contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina, además de compuestos bioactivos como polifenoles, proteínas y ceras vegetales. En este contexto, los subproductos del procesamiento de cereales se

han convertido en fuentes potenciales de biomateriales de alto valor agregado, como microfibras y nano fibras de celulosa, debido a su abundancia, bajo costo y naturaleza renovable.

2.10 Residuos agroindustriales como fuente alterna para la obtención de celulosa

La celulosa se reconoce actualmente como un recurso renovable de notable versatilidad, capaz de sustituir de manera eficiente a los materiales derivados del petróleo, cuyo uso representa una de las principales causas de contaminación y agotamiento de recursos no renovables. Desde el punto de vista estructural y funcional, la celulosa presenta propiedades altamente favorables para su aprovechamiento en diversas aplicaciones industriales: alta estabilidad química, baja densidad, carácter no abrasivo, no tóxico y completamente biodegradable, además de ser una fuente natural abundante y accesible. Estas características hacen de la celulosa un componente clave dentro del paradigma de la bioeconomía circular, donde se busca transformar los residuos lignocelulósicos agroindustriales en bioproductos sostenibles con aplicación potencial en sectores como el embalaje biodegradable, bioplásticos, compuestos reforzados, materiales absorbentes y biomateriales funcionales.

En años recientes, el interés científico se ha enfocado especialmente en las fuentes secundarias y terciarias, dado su alto potencial de aprovechamiento y su abundancia en los sistemas productivos agrícolas y alimentarios. Dichos residuos presentan una estructura parenquimatosa de pared celular delgada y bajas fuerzas de unión entre microfibrillas, características que facilitan su desfibrilación mecánica para la obtención de celulosa. Diversas investigaciones han documentado la composición química y los métodos de extracción empleados para aislar celulosa a partir de distintos residuos agroindustriales, tales como olotes de maíz, algodón, mesocarpio de naranja (García et al., 2016b), yute (Faruk et al., 2012), paja de arroz, palma datilera (Ahmad Khorairi et al., 2023), cáscaras de soya, mora, pulpa de betabel azucarero (Sadh et al., 2018b), residuos de té y bagazo de caña de azúcar

(Maiti et al., 2016), son fuentes viables para la producción de celulosa mediante rutas mecánicas, biológicas o químicas (Trache et al., 2016b).



Figura 22. Fuentes secundarias y terciarias de celulosa.

Espino et al. (2014), demostraron el potencial de los residuos provenientes de la industria tequilera y cervecera como fuentes sostenibles de nanocelulosa cristalina (CNC) mediante una secuencia de tratamientos químicos de deslignificación y blanqueo, seguidos de hidrólisis ácida controlada para eliminar las fracciones amorfas de la celulosa. Los CNC obtenidos presentaron morfología alargada tipo bastón (longitud promedio 320–330 nm, diámetro 10–12 nm) y alta estabilidad térmica (superior a 320 °C).

Investigaciones recientes han demostrado que los residuos sólidos de la industria de extracción de aceite de oliva constituyen una fuente viable de celulosa, debido a su elevada fracción lignocelulósica. En este sentido, Hamed et al. (2015b),

evidenciaron que los tratamientos alcalinos y procesos de blanqueo eficientes permiten eliminar lignina y hemicelulosa, incrementando la pureza y el rendimiento del polímero, lo cual lo convierte en un método para la obtención de celulosa en polvo a partir de residuos sólidos de la industria dedicada a la producción de aceite de oliva. Estos hallazgos demuestran que los residuos sólidos de la industria olivarera pueden aprovecharse como materia prima para la síntesis de derivados celulósicos, tales como acetato de celulosa, con aplicaciones potenciales en películas, empaques y recubrimientos biodegradables.

En este contexto, en la investigación desarrollada por Lima et al. (2023), se planteó como objetivo principal evaluar dos métodos de aislamiento de nano fibras de celulosa a partir de los residuos agroindustriales de *S. ramosissima*. Los resultados demostraron que la propuesta representa una estrategia emergente en el marco de la economía circular y en la valorización sostenible de biomasa costera.

En el marco del concepto de biorrefinería lignocelulósica, los residuos agroindustriales provenientes del fruto de *Acrocomia aculeata* (Arecaceae), particularmente la cáscara y la pulpa, se consideran materias primas de alto potencial para la obtención de productos de valor agregado. Estos subproductos, tradicionalmente desechados o subutilizados, pueden ser transformados en materiales funcionales como la microcelulosa cristalina (MCC) y la microcelulosa fibrilada (MFC), ambos con aplicaciones prometedoras en la industria de los biopolímeros, empaques sostenibles y composites reforzados. En el estudio realizado por Duarte et al. (2022), con el propósito de evaluar y aprovechar estos residuos lignocelulósicos, se determinaron los contenidos de celulosa presentes en la cáscara y en la pulpa, registrándose valores de 39.69% y 45.42%, respectivamente. Posteriormente, se aplicaron tratamientos alcalinos y de blanqueamiento para la purificación de la fracción celulósica, eliminando componentes amorfos como la lignina y la hemicelulosa. Los resultados demostraron que la cáscara y la pulpa de *Acrocomia aculeata* representan alternativas sostenibles para la producción de MCC y MFC.

En los últimos años, ha surgido una nueva clase de material celulósico denominada celulosa micro fibrilada (MFC), considerada una alternativa prometedora para el desarrollo de materiales de empaque sostenibles, gracias a sus destacadas propiedades mecánicas y de barrera, además de su renovabilidad, biodegradabilidad y disponibilidad a partir de fuentes naturales abundantes. El creciente interés por la MFC se ha consolidado debido a su potencial en aplicaciones industriales diversas, que abarcan desde la fabricación de nanocompuestos, materiales de embalaje y recubrimientos, hasta su uso como modificador reológico en la industria alimentaria y cosmética, así como aditivo funcional en la industria del papel y del cartón, mejorando sus propiedades mecánicas mediante la formación de nano capas o barreras. Estas microfibrillas presentan una alta relación de aspecto, con anchos entre 10 y 100 nm y longitudes que pueden alcanzar desde 0.5 hasta varias decenas de micrómetros. Están constituidas en un 100% por celulosa pura, con la coexistencia de regiones amorfas y cristalinas, lo que les confiere una combinación excepcional de resistencia mecánica, flexibilidad y capacidad de retención de agua (Moon et al., 2011b). De esta manera, la celulosa micro fibrilada se perfila como un biopolímero de nueva generación, capaz de sustituir parcialmente a los plásticos derivados del petróleo en el ámbito del empaque sostenible, alineándose con las estrategias globales de economía circular y desarrollo sustentable.

Hozman-Manrique et al. (2023b), llevaron a cabo un estudio orientado a la caracterización y al aislamiento de microfibras de celulosa a partir de residuos de cáscara de cacao colombiana, utilizando un tratamiento químico asistido por presión. En conjunto, los resultados demostraron que la aplicación de presión durante el tratamiento químico mejora sustancialmente la eficiencia en el aislamiento de microfibras de celulosa a partir de la cáscara de cacao, consolidando así una alternativa tecnológicamente viable y ambientalmente sostenible.

2.11 Efecto de las MFC sobre las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera en películas de almidón/PVA.

Jonjankiat et al. (2011), evaluaron el efecto de la incorporación de microfibras de celulosa obtenidas a partir de bagazo de caña en distintas concentraciones (0.5, 1.5, 2.5 y 3.5% p/p), sobre la estructura química, propiedades térmicas y cristalinidad de películas a base de almidón y PVA. Los resultados del análisis por FTIR confirmaron la existencia de interacciones intermoleculares entre los grupos hidroxilo del PVOH y de las CMF, indicando la formación de enlaces por puentes de hidrógeno que condujeron a una mejor compatibilidad entre fases. Además, se observó una mejora sustancial en la resistencia al corte, la cual aumentó de 1.55 MPa a 2.41 MPa. Estos resultados demostraron que la adición de CMF mejora las propiedades mecánicas de las películas.

Montoya et al. (2014), realizaron un estudio pionero orientado al aprovechamiento de subproductos agrícolas específicamente raquis de plátano y cáscaras de piña para la obtención de microfibrillas de celulosa vegetal y bacteriana empleadas como refuerzo en películas de almidón termoplástico. El trabajo demostró que la incorporación de microfibrillas antes del proceso de gelatinización del almidón favorece la formación de redes estructurales altamente homogéneas, promovidas por enlaces de hidrógeno entre las fases poliméricas, lo que mejora la cohesión interna del material. Los resultados mecánicos evidenciaron incrementos sustanciales en la resistencia a la tracción (hasta 10.2 MPa) y en el módulo de Young (hasta 145.5 MPa) cuando se emplearon microfibrillas vegetales, y valores aún más altos (412.9 MPa) con microfibrillas bacterianas, alcanzando propiedades comparables a las del polietileno de baja densidad. Los análisis espectroscópicos (FTIR) confirmaron interacciones químicas efectivas entre la celulosa y el almidón, mientras que los estudios térmicos (TGA) mostraron un incremento de 20 a 40 °C en la temperatura de degradación de los compuestos reforzados, lo que sugiere una mejora en la resistencia térmica y en la estabilidad estructural.

Guimarães et al. (2016a), evaluaron el efecto de la incorporación de microfibras de celulosa (MFC) aisladas por acción mecánica a partir de zanahorias. Los resultados

obtenidos demostraron que hubo mejoras tanto en la permeabilidad al vapor de agua (Pva) y en la transmisión de oxígeno (TO) de las películas reforzada en comparación a las películas de almidón puro. Lo cual se debió a la estructura densa y altamente ordenada de las redes de microfibras, que dificultan la difusión de moléculas de gas o de vapor. En cuanto al módulo de Young (Y), las películas reforzadas con MFC presentaron valores entre los 6 y 8 GPa. Los valores de esfuerzo a la tensión de las películas reforzadas se encontraron entre los 70 y 80 MPa, lo que indica una elevada rigidez. Los autores concluyeron que las películas reforzadas con MFC obtenidas de zanahorias presentaron buenas propiedades morfológicas, mecánicas y de barrera, mejorando su potencial para aplicaciones en el desarrollo de materiales de envasado.

Collazo-Bigliardi et al. (2019a), estudiaron el efecto de la adición de extractos y microfibras de celulosa obtenidos a partir de residuos de café y de cascarilla de arroz. Los resultados mostraron que la incorporación de extractos fenólicos y de fibras de celulosa mejoró significativamente la resistencia a la tracción, el módulo elástico y la elongación a la rotura de las películas. En particular, la adición de las fibras de cascarilla de arroz condujo a la obtención de una matriz más cohesiva y reforzada. Por otra parte, las propiedades de barrera también mejoraron significativamente, observándose reducciones en la permeabilidad al vapor de agua (WVP, por sus siglas en inglés) y al oxígeno (OP). Estas mejoras se atribuyeron a la presencia de los compuestos fenólicos y de las fibras, dificultando la difusión de pequeñas moléculas a través de la película.

Cuando se añaden fibras de celulosa a los compuestos de polipropileno (PP), se ha observado que la adición de estas fibras aumenta la resistencia a la tracción y a la flexión, incluyendo el módulo de Young y el módulo de flexión (Arifuzzaman-Khan et al., 2012). Se han desarrollado películas biodegradables utilizando harina de arroz y fibras de celulosa. La presencia de fibras de celulosa puede aumentar la resistencia a la tracción y reducir los valores de permeabilidad al vapor de agua, sin afectar negativamente las características de deformación de las películas compuestas de harina de arroz y de fibras de celulosa. Se encontró que la adición

de microfibras de metilcelulosa (MFC) mejora significativamente el módulo de Young, la resistencia a la tracción y la temperatura de transición vítrea (T_g) de la matriz compuesta de gluten de trigo. Begum et al. (2019), reportaron un incremento en el módulo de Young y en la rigidez en películas de almidón y de alcohol polivinílico, cuando incrementaron el porcentaje de celulosa, este efecto lo atribuyeron a que existe un buen entrecruzamiento entre la celulosa y la matriz polimérica. Por su parte Cheng et al. (2019), demostraron que las microfibras de celulosa presentan alta eficiencia como material de refuerzo, debido a que actúan como agentes reticulares con efectos positivos en la estructura de las películas de almidón.

Tian et al. (2020), estudiaron el efecto de la incorporación de celulosa micro fibrilada (MFC) sobre las propiedades mecánicas de las películas compuestas de almidón y PVA. Los resultados obtenidos, permitieron concluir que la incorporación de MFC en mezclas de almidón y alcohol polivinílico produjo incrementos significativos en la resistencia a la tracción y en la elongación a la ruptura en comparación con las películas de almidón sin refuerzo. Los resultados evidencian que, al adicionar un 2% en peso de MFC, la resistencia a la tracción aumenta de 19.5 ± 1.4 MPa a 26.6 ± 0.7 MPa, mientras que la elongación a la ruptura se incrementa de $8.6 \pm 1.3\%$ a $12.6 \pm 0.9\%$. Estos valores representan mejoras de aproximadamente 40% y 47%, respectivamente, lo que pone de manifiesto el potencial de la MFC como relleno multifuncional en este tipo de biocompositos.

A diferencia de las moléculas de almidón, las cadenas de celulosa son menos higroscópicas; por ello, la incorporación de microfibras de celulosa ejerce un efecto significativo en la resistencia a la humedad y al agua de los materiales. En este contexto se puede esperar que la celulosa se convierta en un recurso vital para el diseño de nuevos materiales, debido a su abundancia, versatilidad, excelentes propiedades como lo es su biocompatibilidad, alta estabilidad térmica, disponibilidad y biodegradabilidad. Debido a esto las aplicaciones comerciales la celulosa ha ido en aumento en distintos campos, entre los que se encuentra el desarrollo de biocompositos con uso potencial en sectores industriales principalmente en el

automotriz, la industria farmacéutica, la eléctrica, en la alimentaria y debido a sus excelentes propiedades mecánicas se ha utilizado como refuerzo en el desarrollo de materiales de embalaje (Sajid et al., 2021a).

Sreekumar et al. (2019a), desarrollaron películas a partir de mezclas de PVA/almidón con diferentes cargas de MCC extraída de semillas de oliva. Los resultados obtenidos permitieron demostrar que la adición del 1% de MCC mejoró la estabilidad térmica de la mezcla, al desplazar la temperatura de degradación de 228 a 248 °C, adicionalmente, la adición del 1% en peso de MCC incrementó significativamente la resistencia a la tracción y el módulo de Young de la matriz, lo cual se atribuyó a la formación de una estructura reticulada generada por interacciones de puentes de hidrógeno entre la MCC y la matriz polimérica. Esta interacción favoreció una transferencia de esfuerzos más eficiente, mejorando así el desempeño mecánico del material.

Al respecto Collazo et al. (2019), estudiaron las propiedades mecánicas y de barrera de películas de almidón termoplástico reforzadas con extractos fenólicos y fibras de celulosa obtenidas por métodos químicos a partir de cascarillas de arroz y de café. Los resultados que se obtuvieron demostraron que en términos mecánicos, las películas con fibras de cascarilla de arroz mostraron incrementos notables en el módulo de Young y en la resistencia a la tracción respecto al TPS puro, mientras que las fibras de café proporcionaron mejoras moderadas, pero contribuyeron a una mayor elongación. En relación a las propiedades de barrera, la incorporación de las fibras redujo la permeabilidad al vapor de agua (WVP), debido al aumento en la compactación de la red polimérica (Collazo-Bigliardi et al., 2019b).

Ramesh & Radhakrishnan (2019), desarrollaron películas de alcohol polivinílico (PVA) reforzadas con nanopartículas de celulosa, como alternativa a los empaques convencionales. La incorporación de las nanopartículas mejoró la resistencia a la tracción, elongación, transparencia y estabilidad térmica del material. Las nanopartículas extraídas midieron 50–100 nm de diámetro y 100–200 nm de longitud, obtenidas mediante tratamiento alcalino, blanqueo alcalino y tratamiento ácido

2.12 Bagazo cervecero, características y composición química.

A nivel mundial se estima que cada año se producen aproximadamente 90 millones de toneladas de residuos alimentarios, lo cual representa una problemática ambiental significativa, debido al impacto que estos generan sobre los suelos, el agua y la atmósfera. Estos desechos contienen una amplia gama de componentes químicos de alto valor, está constituido principalmente por material lignocelulósico (70%) y lípidos (10%), además de vitaminas, minerales, aminoácidos y compuestos fenólicos. Entre los componentes estructurales predominan la hemicelulosa (28%), celulosa (16%) y lignina (7%), lo que confiere una marcada resistencia a la degradación, que pueden ser aprovechados dentro de un modelo de bioeconomía circular (Mussatto, 2014). En este contexto, los subproductos agroindustriales como el bagazo cervecero (BSG, por sus siglas en inglés) han cobrado especial relevancia debido a su alta disponibilidad, bajo costo, carácter renovable y composición rica en compuestos funcionales. En la industria cervecera, la magnitud de los subproductos generados es considerable. En 2018 se produjeron 1.94 mil millones de hectolitros de cerveza a nivel mundial, lo que generó aproximadamente 38.8 millones de toneladas de bagazo cervecero húmedo, equivalente a 20 kg por hectolitro de cerveza producida (Chetrariu & Dabija, 2020b).

El BSG se compone principalmente de cáscaras, pericarpio, semillas y restos de endospermo y aleurona del grano de cebada, con un contenido de humedad cercano al 80%, olor a malta y sabor dulce (Mitri et al., 2022).

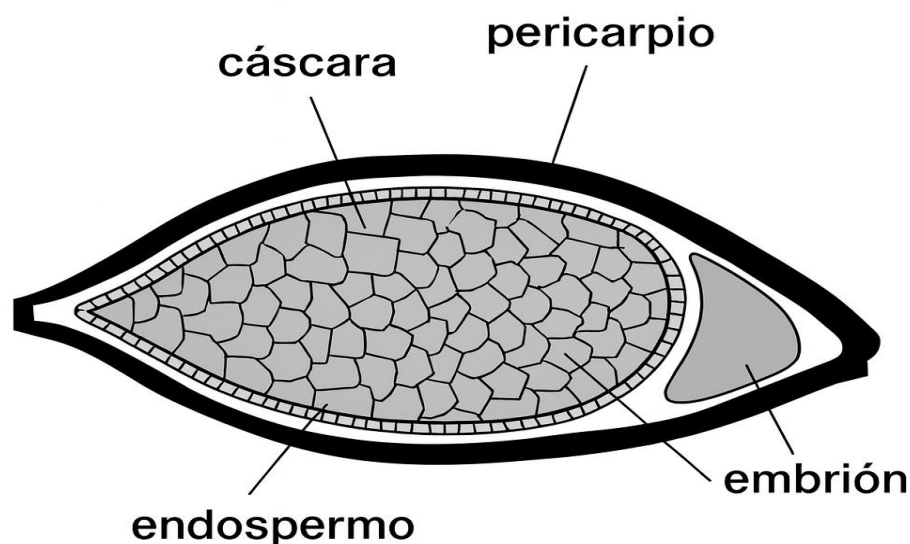


Figura 23. Estructura del grano de cebada.

2.12.1 Subproductos obtenidos a partir del bagazo cervecero

El aprovechamiento integral del bagazo cervecero se inscribe dentro del paradigma de la bioeconomía circular, que promueve la transformación de recursos biológicos renovables en productos de alto valor agregado, minimizando la generación de desechos y el impacto ambiental. Desde esta perspectiva, el BSG se ha empleado en la formulación de alimentos funcionales, como pan, pasta, galletas y barras energéticas, por su aporte de fibra dietética y de compuestos antioxidantes naturales. Asimismo, ha sido utilizado como sustrato fermentativo para la obtención de xilitol, etanol, ácido láctico y biogás, mediante procesos de hidrólisis enzimática y fermentación microbiana controlada (Stojceska & Ainsworth, 2008; Nazzaro et al., 2018).

A nivel biotecnológico, el BSG ha mostrado gran potencial como fuente económica de sustratos para la producción de enzimas industriales (Guido & Moreira, 2017) (amilasas, xilasas, celulasas) y metabolitos funcionales como xilo oligosacáridos (XOS), con reconocida actividad prebiótica. Además, se ha estudiado su aplicación en la extracción de compuestos fenólicos, tales como ácidos ferúlicos, cafeico y p-

fumárico, caracterizados por su alta capacidad antioxidante y posibles usos en las industrias farmacéutica, cosmética y alimentaria (Amorim et al., 2019).

2.13 Bagazo cervecero como fuente alterna para la obtención de celulosa

En los últimos años, la investigación en nuevos materiales sostenibles ha identificado al bagazo cervecero como una materia prima viable para el desarrollo de bioplásticos, películas comestibles y materiales de empaque biodegradables, en combinación con biopolímeros como almidón, quitosano o proteínas vegetales. Estos materiales presentan propiedades mecánicas y de barrera adecuadas, además de contribuir a la reducción del uso de polímeros derivados del petróleo. Adicionalmente, el BSG se ha empleado para la producción de adsorbentes, biochar y biopolímeros microbianos (PHB, PHA), reforzando su papel en estrategias de valorización energética y ambientalmente sostenible (Ribau-Teixeira et al., 2020). El desarrollo de materiales biodegradables y activos para envasado alimentario ha adquirido relevancia en los últimos años, en respuesta a la necesidad de sustituir polímeros sintéticos derivados del petróleo por alternativas sostenibles. En este contexto, el bagazo cervecero se ha identificado como una fuente renovable de proteínas, fibras lignocelulósicas y celulosa con potencial para la formulación de biopelículas y materiales compuestos de origen natural.

Las proteínas derivadas del BSG, en combinación con el quitosano, han mostrado capacidad para generar películas con propiedades antimicrobianas y antioxidantes, características deseables en empaques alimentarios activos (Lynch et al., 2016). La efectividad de estos sistemas depende de la interacción entre las cadenas polipeptídicas, las cuales determinan la cohesión, la homogeneidad y la flexibilidad del material. Dado que las proteínas tienden a formar redes frágiles, es necesario incorporar agentes plastificantes que reduzcan su rigidez y mejoren su manejo; entre los plastificantes más utilizados se encuentran el sorbitol, el polietilenglicol y el glicerol, los cuales actúan disminuyendo la fragilidad de la película, otorgándole mayor elasticidad y maleabilidad.

Por otro lado, la celulosa y sus derivados se han empleado ampliamente en el diseño de materiales de envasado funcionales, debido a su biodegradabilidad, estabilidad mecánica y alta resistencia al agua. Además de utilizarse como fuente de fibra alimentaria o agente espesante y estabilizante en productos funcionales, la celulosa permite la obtención de nanocompuestos y biopolímeros híbridos con propiedades avanzadas. En este sentido, las fibras ricas en celulosa del bagazo cervecero pueden emplearse como carga natural (relleno) en la producción de espumas de poliuretano orgánico, las cuales han mostrado mejoras significativas en las propiedades mecánicas, especialmente cuando se combinan con caucho reciclado (Chetrariu & Dabija, 2020b).

El aprovechamiento integral del BSG requiere, sin embargo, de un pretratamiento estructural capaz de romper la pared vegetal y liberar los polisacáridos atrapados en la matriz lignocelulósica. Los pretratamientos empleados incluyen métodos químicos (ácido, alcalino, organosolv, líquidos iónicos), físicos (mecánico, hidrotérmico, ultrasónico, microondas), biológicos (uso de hongos o bacterias degradadoras) e híbridos (fisicoquímicos). Cada técnica actúa sobre diferentes componentes estructurales: los tratamientos ácidos hidrolizan los enlaces glucosídicos de la hemicelulosa, mientras que los alcalinos eliminan lignina mediante reacciones de saponificación, aumentando la porosidad y la accesibilidad del material. Estudios recientes han evidenciado que la aplicación combinada de pretratamientos físicos, químicos o enzimáticos mejora significativamente la liberación de ácidos fenólicos del BSG, particularmente del ácido ferúlico, que se encuentra en su mayoría esterificado a la hemicelulosa. La creciente evidencia científica posiciona al BSG como un recurso agroindustrial estratégico con potencial para ser utilizado como materia prima en la formulación de ingredientes funcionales, nutraceuticos y biopolímeros antioxidantes. En este sentido, el desarrollo de procesos de extracción verde, orientados a maximizar la recuperación de los compuestos bioactivos bajo principios de sostenibilidad, constituye una línea de investigación prioritaria para la industria alimentaria y biotecnológica moderna.

2.14 Técnicas empleadas para aislar MFC a partir de desechos agroindustriales

La biomasa lignocelulósica constituye una de las materias primas más prometedoras para la producción sostenible de biopolímeros y de otros compuestos de valor agregado. Sin embargo, su estructura constituida por una red compleja de celulosa, de hemicelulosa y de lignina, exige la aplicación de procesos de pretratamiento eficientes que faciliten la ruptura de enlaces estructurales. El aislamiento de celulosa de alta pureza a partir de biomasa lignocelulósica ha sido ampliamente estudiado mediante estrategias físico-químicas orientadas a reducir el impacto ambiental y mejorar la eficiencia del proceso.

Tradicionalmente, estos pretratamientos se clasifican en 4 categorías: métodos físicos, químicos, fisicoquímicos y biológicos, cada uno con sus propias limitaciones. Los métodos químicos, aunque efectivos en la solubilización de la lignina y la hemicelulosa, generan efluentes tóxicos y consumos energéticos elevados. En contraste, los métodos biológicos presentan una menor huella ambiental, pero suelen requerir tiempos prolongados y mostrar baja eficiencia de conversión.

2.14.1 Tratamientos químicos

Entre los métodos químicos se encuentran los tratamientos ácidos, alcalinos y el blanqueo oxidante; los cuales han sido los más empleados por su alto rendimiento y simplicidad operativa. Sin embargo, estos procedimientos presentan limitaciones ambientales, asociadas al uso intensivo de sosa cáustica, altas temperaturas y tiempos prolongados, que generan efluentes contaminantes con alta carga alcalina y residual de lignina. Históricamente, el ácido sulfúrico ha sido el agente hidrolítico más empleado para este fin, debido a su capacidad de generar suspensiones coloidalmente estables por introducción de grupos sulfato en la superficie de las nanopartículas. Sin embargo, diversos estudios han explorado ácidos alternativos como el clorhídrico, el fosfórico y el bromhídrico, para reducir el impacto ambiental y ajustar las propiedades superficiales de las estructuras de celulosa obtenidas. El proceso de producción requiere condiciones rigurosamente controladas de temperatura, de tiempo, de agitación y la proporción ácido/celulosa, siendo la

concentración óptima de ácido sulfúrico cercana al 65% en peso, con temperaturas que oscilan entre ambiente y 70 °C y tiempos de reacción de 30 min a 12 h (Habibi et al., 2010). La modificación ácida, por ejemplo, facilita la hidrólisis de la hemicelulosa al romper los enlaces acetilo y promover la formación de hexosas. Para ello, los ácidos: clorhídrico (HCl) y fluorhídrico (HF), son los más utilizados, ya que permiten la obtención de moléculas polares. No obstante, dichos tratamientos se aplican generalmente a bajas concentraciones de ácido con el fin de evitar el daño de los cristales de celulosa.

El-Sakhawy & Hassan (2007), optimizaron las condiciones de hidrólisis de celulosa microcristalina (MCC), estudiando el tamaño medio de las partículas y el rendimiento de reacción en función de la concentración de MCC y del ácido sulfúrico, así como el tiempo y la temperatura de hidrólisis y la aplicación de ultrasonido. Reportaron que, con ácido sulfúrico al 63.5% (p/p), durante 2 h a 45 °C, se obtenía NCC de 200 a 400 nm de longitud y menos de 10 nm de ancho, con un rendimiento del 30% respecto al peso inicial. Por su parte, Lu et al. (2013), aplicaron la técnica SUMAT (hidrólisis con ácido sulfúrico combinada con ultrasonido y microondas) a partir de papel filtro, logrando un rendimiento del 78% bajo condiciones optimizadas, 50% de ácido sulfúrico, 70 °C y 1.5 h de reacción (Lu et al., 2013).

Los primeros métodos para la producción de microfibrillas de celulosa (MFC) fueron descritos por Herrick et al. (2010), quienes desarrollaron un proceso basado en el paso de suspensiones diluidas de pulpa de madera en agua a través de un homogeneizador mecánico, donde una alta caída de presión facilitaba la microfibrilación de las fibras celulósicas (Siró & Plackett, 2010b).

El método convencional más utilizado para extraer MFC implica una serie de etapas químicas: eliminación de constituyentes orgánicos (ceras, pectinas e impurezas) mediante mezclas de tolueno/etanol o benceno/etanol, seguido de un blanqueo con clorito de sodio para remover lignina. Posteriormente, el tratamiento con bisulfito de sodio permite obtener holocelulosa (mezcla de α -celulosa y hemicelulosa), que se somete a soluciones de hidróxido de sodio y ácido acético para recuperar la

celulosa. No obstante, este procedimiento requiere largos tiempos de operación, así como un elevado consumo de reactivos y de energía, lo que limita su sostenibilidad. En especies leñosas, las microfibrillas presentan dimensiones laterales de 3 a 5 nm, mientras que en tejidos de parénquima tienden a formar agregados más anchos (20–25 nm) debido a la organización compacta de la pared celular.

Derivado del impacto generado por estos métodos, se han buscado alternativas que manejen condiciones menos drásticas. Dentro de estas alternativas, la extracción organosolv ha mostrado ser un método eficiente para eliminar hemicelulosa bajo condiciones menos intensivas. En particular, el ácido fórmico, subproducto del proceso de furfural, ha demostrado eficacia en la extracción de hemicelulosas, el pulpeo organosolv y la producción de cristales de celulosa (Haverty et al., 2012). Su acción se basa en la catálisis ácida que provoca la hidrólisis de las hemicelulosas en moléculas más pequeñas y solubles (Snelders et al., 2014), además de disolver la lignina, lo que mejora la accesibilidad de las hemicelulosas y acelera su degradación. Adicionalmente, la extracción con ácido fórmico puede llevarse a cabo a bajas temperaturas, logrando una separación notable de las hemicelulosas en cortos tiempos de tratamiento, con la ventaja de que el ácido puede recuperarse y reutilizarse por destilación fraccionada, reduciendo el consumo energético.

12.14.1 Tratamientos físicos

Los procesos clásicos de refinación y homogeneización a alta presión, introducidos por Herrick y Turbak (1983), establecieron las bases de la desfibrilación mecánica intensiva, permitiendo la obtención de estructuras fibrilares con diámetros de 20 a 100 nm. En la actualidad, la fabricación de MFC se realiza comúnmente mediante tratamientos mecánicos intensivos, que combinan etapas de refinado y homogeneización a alta presión (Pääkko et al., 2007).

En este sentido la homogenización a altas presiones es un método que permite generar microfibrillas con elevada pureza y uniformidad, su alto consumo energético (30,000 kWh/t) representa una limitante ambiental y económica, estimulando la búsqueda de pretratamientos sostenibles que reduzcan la demanda de energía y preserven la integridad cristalina de la celulosa.

Por otra parte, la crio fragmentación es un método que consiste en congelar las fibras con nitrógeno líquido y someterlas posteriormente a fuerzas de corte elevadas para promover su disgregación. De manera análoga Alemdar & Sain (2008), obtuvieron MFC a partir de paja de trigo y de cascarilla de soya mediante un tratamiento mecánico, en el que la suspensión de celulosa se hace pasar entre una piedra estática y una piedra giratoria a 1500 rpm.

En cuanto a la molienda; algunos investigadores han empleado molinos modificados con discos especiales para obtener fibras de celulosa. En este equipo, la suspensión pasa entre una piedra fija y otra rotatoria que gira a 1500 rpm. El mecanismo se basa en la ruptura de la pared celular multicapa mediante fuerzas de cizallamiento, liberando nano fibras individuales. Taniguchi y Okamura (1998), obtuvieron microfibrillas de celulosa mediante un procedimiento de super molienda, logrando obtener estructuras uniformes de 50 a 100 nm tras 10 pasadas por el molino. No obstante, los resultados evidenciaron que las fuerzas intensas de cizallamiento pueden degradar las fibras y afectar su potencial como refuerzo en materiales compuestos (Taniguchi¹ & Okamura², 1998). Aunado a ello, los métodos puramente mecánicos presentan limitaciones: pueden dañar la estructura de las microfibrillas, reduciendo su masa molar y el grado de cristalinidad o bien no lograr una desfibrilación completa (Henriksson et al., 2007).

A pesar de los avances en el entendimiento de los efectos de los tratamientos químicos y físicos sobre las fibras naturales, persisten retos importantes, entre ellos, la reducción en el uso de soluciones ácidas y alcalinas que generan residuos, así como la disminución del tiempo de procesamiento y del consumo energético. Para superar estas limitaciones, se han explorado tratamientos químicos y físicos orientados a mejorar la estabilidad térmica y la concentración de celulosa en las fibras. Entre las modificaciones químicas destacan el uso de álcalis, enzimas, peróxidos y agentes de acoplamiento como silanos, acilación, blanqueo y copolimerizaciones; mientras que los tratamientos físicos incluyen técnicas basadas en plasma, descargas de arco, explosión de vapor, procesos mecánicos, hidrotérmicos y térmicos (Gholampour & Ozbakkaloglu, 2020). Dentro de estos

últimos, los tratamientos hidrotérmicos asistidos por microondas (MW) han sido señalados como una alternativa ambientalmente amigable, al reducir los tiempos de procesamiento y presentar ventajas de selectividad y de eficiencia.

2.15 Tratamiento asistido por microondas.

Las microondas (MW) constituyen un tipo de radiación electromagnética con un rango de longitud de onda de 1 mm a 1 m y frecuencias entre 0.3 y 300 GHz (Kumar et al., 2020). Tanto los reactores como los hornos domésticos suelen operar a una frecuencia de 2.45 GHz, correspondiente a una longitud de onda de 12.25 cm, condición en la cual, la mayoría de los compuestos polares alcanzan el calentamiento dieléctrico.

La principal diferencia entre el calentamiento convencional y el asistido por microondas radica en el modo en que se transfiere el calor: mientras que en los métodos tradicionales (hornos), el calor se genera de manera lenta desde la superficie y las paredes del equipo hacia el material por conducción y por convección, la energía de las microondas interactúa directamente con la muestra, pudiendo ser absorbida, transmitida o reflejada. Como resultado, la pirolisis asistida por MW se caracteriza por ser más rápida, eficiente, selectiva y controlable en comparación con el calentamiento eléctrico convencional (Nargotra et al., 2023). Los componentes estructurales de las fibras naturales: celulosa, hemicelulosa y lignina y sus grupos polares, presentan propiedades dieléctricas específicas que determinan tanto la capacidad de adsorción de MW como el calentamiento dieléctrico uniforme a lo largo de la fibra. Dicho calentamiento ocurre principalmente a través de dos mecanismos: i) la polarización de dipolos, donde los dipolos se alinean con el campo eléctrico de la MW, transformando la energía eléctrica en cinética, la cual se transfiere como energía térmica al medio; y ii) la conducción iónica, en la que los iones oscilan bajo el campo de MW generando colisiones entre átomos y moléculas que incrementan la temperatura (Mushtaq et al., 2014).

12.15.1 Elementos del sistema de tratamiento por microondas

El diseño y la configuración del sistema de pretratamiento asistido por microondas representa un avance significativo en los procesos de hidrólisis y en la modificación

estructural de la biomasa lignocelulósica, ya que permite controlar simultáneamente la presión, la temperatura y la potencia de irradiación, así como los parámetros críticos para lograr una ruptura eficiente de las estructuras cristalinas de la celulosa y la solubilización parcial de la hemicelulosas y de la lignina (Figura 24).

El sistema descrito integra de forma sinérgica cuatro componentes principales:

1. Unidad de suministro de gas inerte (nitrógeno): Su función es garantizar un ambiente no oxidante dentro del reactor, evitando reacciones no deseadas, asegurando la estabilidad térmica y química del sistema durante la irradiación.
2. Unidad de calentamiento por microondas: Basada en una frecuencia estándar de 2.45 GHz y una potencia controlada hasta 900 W, esta unidad permite una transferencia de energía volumétrica uniforme, característica que distingue a la irradiación por microondas frente al calentamiento convencional. La regulación de la corriente en 9.5 A evita sobrecargas eléctricas, manteniendo la eficiencia energética y la integridad del equipo.
3. Reactor de Teflón de alta resistencia: El recipiente de politetrafluoroetileno (PTFE) recubierto de acero inoxidable proporciona inercia química y resistencia mecánica, esenciales para operar en condiciones controladas de alta presión y de temperatura. El volumen útil de 450 mL expuesto al campo de microondas asegura un contacto directo y homogéneo con la radiación, maximizando la eficiencia del tratamiento térmico.
4. Sistema de control y monitoreo de presión: Equipado con válvulas de seguridad, manómetros y controladores automáticos, este sistema permite ajustar dinámicamente la presión interna del reactor, lo que es fundamental para mantener condiciones isotérmicas y prevenir sobrepresiones. La integración de un interruptor de control ON/OFF sincronizado con el controlador de potencia permite la retroalimentación directa entre presión y potencia aplicada, garantizando estabilidad operativa y precisión térmica.

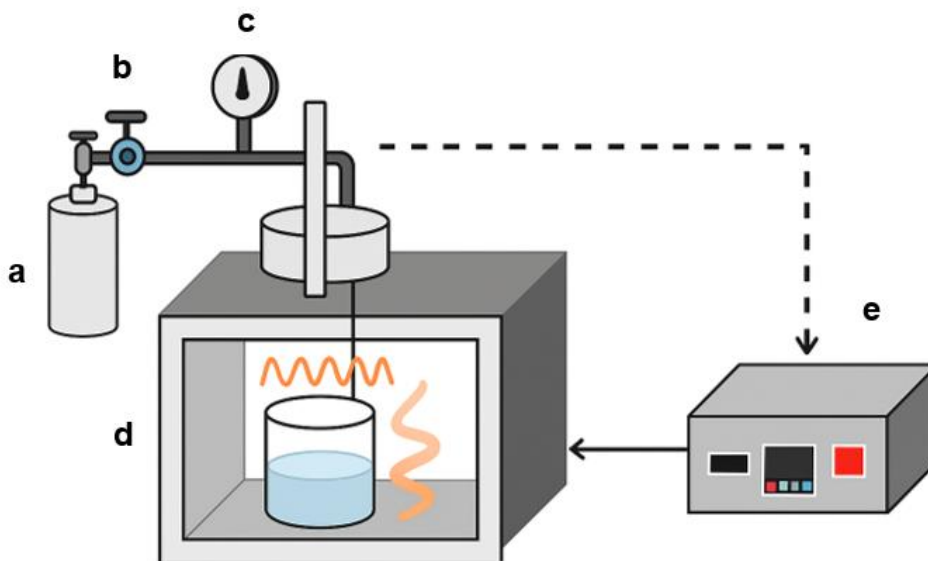


Figura 24. Elementos de un sistema de microondas a) nitrógeno, b) válvula de presión, c) nanómetro, d) reactor de microondas, e) fuente de poder.

12.16 Interacciones de las microondas con los constituyentes de los materiales lignocelulósicos

El comportamiento dieléctrico y térmico de los componentes lignocelulósicos durante la irradiación por microondas constituye un aspecto fundamental para comprender los mecanismos de despolimerización y de modificación estructural en los procesos de pretratamiento sostenible de biomasa.

La eficiencia de absorción energética de los principales polímeros estructurales: celulosa, hemicelulosa y lignina, la cual depende de su polarización dipolar frente al campo electromagnético de las microondas, fenómeno cuantificado mediante el factor de pérdida dieléctrica ($\tan \delta$). Este parámetro determina la capacidad de los grupos funcionales para convertir energía electromagnética en energía térmica, modulando así las reacciones termoquímicas de cada componente.

La celulosa, debido a su ordenamiento semicristalino, muestra una doble respuesta térmica (endo y exotérmica), atribuida a la ruptura de enlaces β -(1,4)-glucosídicos y

de puentes de hidrógeno, lo que demanda temperaturas elevadas para iniciar su despolimerización. Durante la irradiación por microondas, la interacción del campo electromagnético con los grupos CH_2OH provoca la ruptura de las cadenas de los polisacáridos y un reordenamiento entre las zonas amorfas y cristalinas. Como resultado, la región amorfa se degrada completamente, generando máximos rendimientos de glucosa, mientras que la región cristalina experimenta procesos de recristalización parcial.

Estos mecanismos se traducen en una eficiente conversión de carbono (30-40%) y una alta producción de compuestos aromáticos, superando ampliamente los rendimientos obtenidos a partir de hemicelulosa (20%) y lignina (7–10%) (Feng et al., 2016) .

La hemicelulosa, de menor estabilidad térmica, presenta una alta susceptibilidad a los campos de microondas, lo que favorece la ruptura de enlaces glicosídicos adyacentes a los grupos hidroxilo de la celulosa. Este fenómeno genera zonas de alta densidad energética o “hot spots”, asociadas con la formación de microplasma, que desestabilizan la matriz lignocelulósica y aceleran la degradación de las fases amorfas (Janker-Obermeier et al., 2012). Por su parte, la lignina, aunque amorfa, desempeña un papel crucial como disipador dieléctrico de energía, ya que sus grupos fenólicos absorben microondas y las transforman en calor mediante fricción molecular. Esta propiedad la convierte en un facilitador térmico interno, que contribuye a la fragmentación y a la modificación superficial de las fibras vegetales. El efecto combinado de estos procesos produce una despolimerización heterogénea y acelerada, permitiendo una liberación más eficiente de microfibrillas y compuestos orgánicos volátiles (Salema et al., 2017). Estas transformaciones explican el creciente interés por el uso de reactores de microondas en la valorización de la biomasa lignocelulósica, tanto para la obtención de materiales funcionales (nano fibras, nanocristales) como para la síntesis de productos energéticos como biochar, bio-aceites y gases de síntesis.

12.17 Aplicaciones del tratamiento asistido por microondas en el aprovechamiento de residuos agroindustriales.

El uso de microondas (MW) como tecnología emergente para el pretratamiento de biomasa lignocelulósica ha demostrado ser una estrategia eficiente, rápida y ambientalmente sostenible para mejorar la accesibilidad estructural de la celulosa y de la hemicelulosa durante la producción de bioetanol y de bioproductos renovables.

Los estudios pioneros en este campo, como el de Ooshima et al. (1984), evidenciaron que la irradiación de la paja de arroz y del bagazo con microondas promueve modificaciones estructurales en la matriz lignocelulósica, incrementando significativamente la susceptibilidad a la hidrólisis enzimática. Este efecto se atribuye a la ruptura parcial de enlaces lignina-carbohidrato y al incremento en la porosidad y área superficial del sustrato (Ooshima et al., 1984).

Investigaciones posteriores, como las de Zhu et al. (2006), confirmaron que la combinación sinérgica de radiación de microondas con el tratamiento alcalino potencia la eficiencia del proceso, aumentando tanto la velocidad de hidrólisis como la concentración de glucosa en el hidrolizado (Zhu et al., 2006). Este hallazgo consolidó el papel del pretratamiento asistido por microondas como una alternativa superior a los métodos térmicos o químicos convencionales.

Asimismo, el trabajo de Hu y Wen. (2008), demostró que la aplicación de microondas al switchgrass (*Panicum virgatum*), en presencia de álcalis, incrementa el rendimiento total de azúcares fermentables hasta en un 53%, en comparación con los sistemas de calentamiento tradicional (Hu & Wen, 2008). Este resultado resalta la capacidad de las microondas para reducir los tiempos de proceso y el consumo energético, factores críticos en la sostenibilidad industrial.

Por su parte, Ma et al. (2009), optimizaron las condiciones de pretratamiento mediante un diseño experimental Box–Behnken, identificando incrementos del 30.6% en la liberación de celulosa, 43.3% en hemicelulosa y 30.3% en la sacarificación total (Ma et al., 2009). Estos resultados validan la eficacia del control

paramétrico (potencia, tiempo y humedad del sistema) en la eficiencia de conversión de biomasa a azúcares fermentables.

Posteriormente, Lu et al. (2013), propusieron una mejora sustancial mediante la técnica SUMAT (Tratamiento simultáneo asistido por microondas y ultra sonido), que integra ultrasonido y microondas durante la hidrólisis ácida, logrando una reducción del tiempo de reacción a 1.5 h, una temperatura moderada de 70 °C y un incremento en el rendimiento hasta 78%. La sinergia entre las ondas ultrasónicas y la irradiación de microondas favorece la disrupción física de las fibras y acelera la transferencia de masa, lo que facilita el acceso del ácido a las zonas cristalinas de la celulosa sin deteriorar su estructura.

Li et al. (2014), realizaron un estudio pionero en el aislamiento de fibras de celulosa a partir de olote de maíz, mediante un tratamiento químico asistido por microondas, combinando con un pretratamiento alcalino (NaOH) y un blanqueo con peróxido de hidrógeno (H₂O₂). El uso de microondas permitió una interacción directa entre el campo electromagnético y los dipolos de las moléculas orgánicas, generando un calentamiento volumétrico homogéneo que aceleró la eliminación de la lignina y de la hemicelulosa, reduciendo el tiempo y el consumo energético respecto a los métodos térmicos convencionales (Li et al., 2014). Los resultados experimentales demostraron una transformación estructural significativa del olote, evidenciada por un incremento del contenido de celulosa de 40.16 a 86.18%. Además, la disminución del contenido de hemicelulosa de 42.25 a 10.68% y de lignina de 10.78 al 2.21%. Finalmente reportaron un aumento en la cristalinidad del 32.7 al 73%, asociado con la eliminación de las regiones amorfas y a la reorganización de los dominios cristalinos estables.

Aplicaciones recientes han demostrado la versatilidad de las microondas en la obtención de nanomateriales metálicos, carbonosos, inorgánicos y poliméricos, así como en la síntesis verde de nanocompuestos funcionales (Venkatesh & Raghavan, 2004). En el ámbito de los materiales celulósicos, el uso de las microondas ha sido explorado para procesos de modificación superficial y funcionalización química, tales como acetilación, carboximetilación o activación oxidativa, que mejoran la

reactividad, dispensabilidad y compatibilidad de la nanocelulosa en matrices poliméricas biodegradables (Biswas et al., 2014).

El estudio de Singh et al. (2017), constituye una contribución relevante al demostrar que el empleo de microondas como fuente energética en los procesos de extracción y de purificación de celulosa, permite optimizar tiempos, reducir etapas y disminuir el uso de reactivos contaminantes, en concordancia con los principios de la química verde. Los análisis MET y MFA confirmaron la formación de nanocristales cilíndricos uniformes, con dimensiones promedio de 32 nm de diámetro y 408 nm de longitud, favorable para aplicaciones en nanocompuestos biodegradables y empaques ecológicos. La cristalinidad aumentó de 2 a 60% a lo largo del proceso, reflejando la eficiente eliminación de las zonas amorfas. Además, los resultados de TGA indicaron mayor estabilidad térmica de las muestras tratadas (degradación principal a 260–280 °C), con menor fracción de residuos carbonosos, lo que se atribuye a la mayor pureza del material celulósico (Singh et al., 2017).

En este contexto, la irradiación con microondas ha surgido como una alternativa atractiva para potenciar la extracción, gracias a las destacadas propiedades dieléctricas de los ácidos orgánicos, que permiten un calentamiento rápido y uniforme en soluciones acuosa. Esta técnica ha sido aplicada en la extracción de hemicelulosas, mostrando resultados prometedores.

Aguilar-Reynosa et al. (2017), lograron extraer dos tercios de la xilosa presente en la madera de álamo y más de la mitad en los residuos de la caña de azúcar mediante extracción con agua caliente asistida por microondas. Liu et al. (2018), evidenciaron que las microondas pueden romper la estructura fibrosa y mejorar la penetración de soluciones alcalinas en las fibras. Camani et al. (2020), demostraron que la combinación de microondas con líquidos iónicos potencia la remoción de la hemicelulosa en la madera de eucalipto.

Basado en un calentamiento selectivo, el tratamiento con microondas ofrece un enfoque prometedor en el tratamiento térmico de residuos biológicos, especialmente lignocelulósicos (Fan et al., 2013). En este sentido, el tratamiento con microondas es una tecnología de calentamiento alternativo capaz de acelerar

reacciones químicas. Además, presenta ventajas adicionales como alta selectividad y uniformidad, el cual requiere menos energía para el pretratamiento de la biomasa.

III. JUSTIFICACION

El incremento global en la producción y en el consumo de plásticos derivados del petróleo constituye una de las principales amenazas ambientales del siglo XXI. Su persistencia en los ecosistemas terrestres y acuáticos ha generado un problema crítico de contaminación, afectando la calidad del agua, de los suelos, de la biodiversidad y de la salud humana. Este escenario demanda el desarrollo de materiales alternativos, sostenibles y biodegradables, que permitan reducir la dependencia de recursos fósiles y promover sistemas productivos compatibles con los principios de la bioeconomía circular y el desarrollo sostenible. En este contexto, los biopolímeros naturales, en particular, el almidón, se perfilan como una alternativa viable a los polímeros sintéticos convencionales, gracias a su abundancia, bajo costo y capacidad para formar matrices filmogénicas. No obstante, su uso industrial presenta limitaciones relacionadas con su alta hidrofilicidad, baja resistencia mecánica y limitada estabilidad térmica, lo que restringe su aplicación en materiales de ingeniería y de empaques. Para superar estas limitaciones, la combinación del almidón con polímeros biodegradables sintéticos, como el alcohol polivinílico (PVA), ha demostrado mejorar sus propiedades mecánicas, térmicas y de barrera, generando materiales híbridos más estables y funcionales.

Adicionalmente, la aplicación de tecnologías emergentes como el tratamiento asistido por microondas se ha posicionado como una herramienta verde y eficiente en el tratamiento de residuos agroindustriales. Este método favorece la reducción del tiempo de reacción, el consumo energético y el uso de reactivos agresivos, permitiendo la obtención de materiales con propiedades mejoradas mediante rutas de procesamiento más limpias y sostenibles. Por lo tanto, el desarrollo de biocompuestos de almidón/PVA, reforzados con celulosa, obtenida a partir del bagazo de cebada sometido a un tratamiento asistido por microondas, no solo busca mejorar las propiedades funcionales de los biopolímeros, sino también contribuir a la reducción del impacto ambiental asociado a los plásticos convencionales. Asimismo, promover el aprovechamiento integral de los residuos agroindustriales, fomentando un modelo de producción más eficiente, circular y ambientalmente responsable.

IV HIPOTESIS

El tratamiento asistido por microondas aplicado a residuos agroindustriales, para la obtención de microfibras de celulosa, cuyas propiedades le permitan adicionarse como material de refuerzo a películas a base de almidón y alcohol polivinílico mejora la compatibilidad entre fases y favorece la formación de enlaces intermoleculares estables, generando biocompuesto con mayor cristalinidad, resistencia mecánica y estabilidad térmica, al tiempo que reducen el impacto ambiental y el consumo energético en comparación con los métodos convencionales de procesamiento.

V. Objetivos

5.1 Objetivo General:

Obtener películas de almidón de maíz y alcohol polivinílico, reforzadas con microfibras de celulosa obtenidas del bagazo de cebada mediante un tratamiento asistido con microondas.

5.2 Objetivos específicos

- Extraer fibras de bagazo, mediante una combinación de métodos mecánicos y físicos de separación.
- Obtener microfibras de celulosa mediante un tratamiento asistido por microondas.
- Caracterizar estructural, térmica y morfológicamente las fibras de bagazo y microfibras empelando FTIR, XRD, TGA y SEM
- Realizar un proceso de optimización empelando un modelo de superficie de respuesta para formular películas con las mejores propiedades mecánicas y de permeabilidad al vapor de agua.
- Determinar los parámetros de esfuerzo máximo a la fractura (TS), elongación (%E) y módulo de Young (Y) de los tratamientos óptimos, mediante ensayos de tensión uniaxial.
- Determinar la permeabilidad al vapor de agua de los tratamientos óptimos.
- Validar el modelo propuesto mediante un análisis estadístico
- Caracterizar estructural, morfológica y térmica los tratamientos validados empleando FTIR, MEB, ATG.
- Determinar las propiedades mecánicas y de permeabilidad al vapor de agua de los tratamientos validados mediante ensayos de tensión uniaxial y el método gravimétrico.

VI. Metodología

6.1 Esquema general de trabajo

Para lograr la extracción y la caracterización de las fibras de bagazo se empleó el siguiente esquema metodológico (Figura 25).

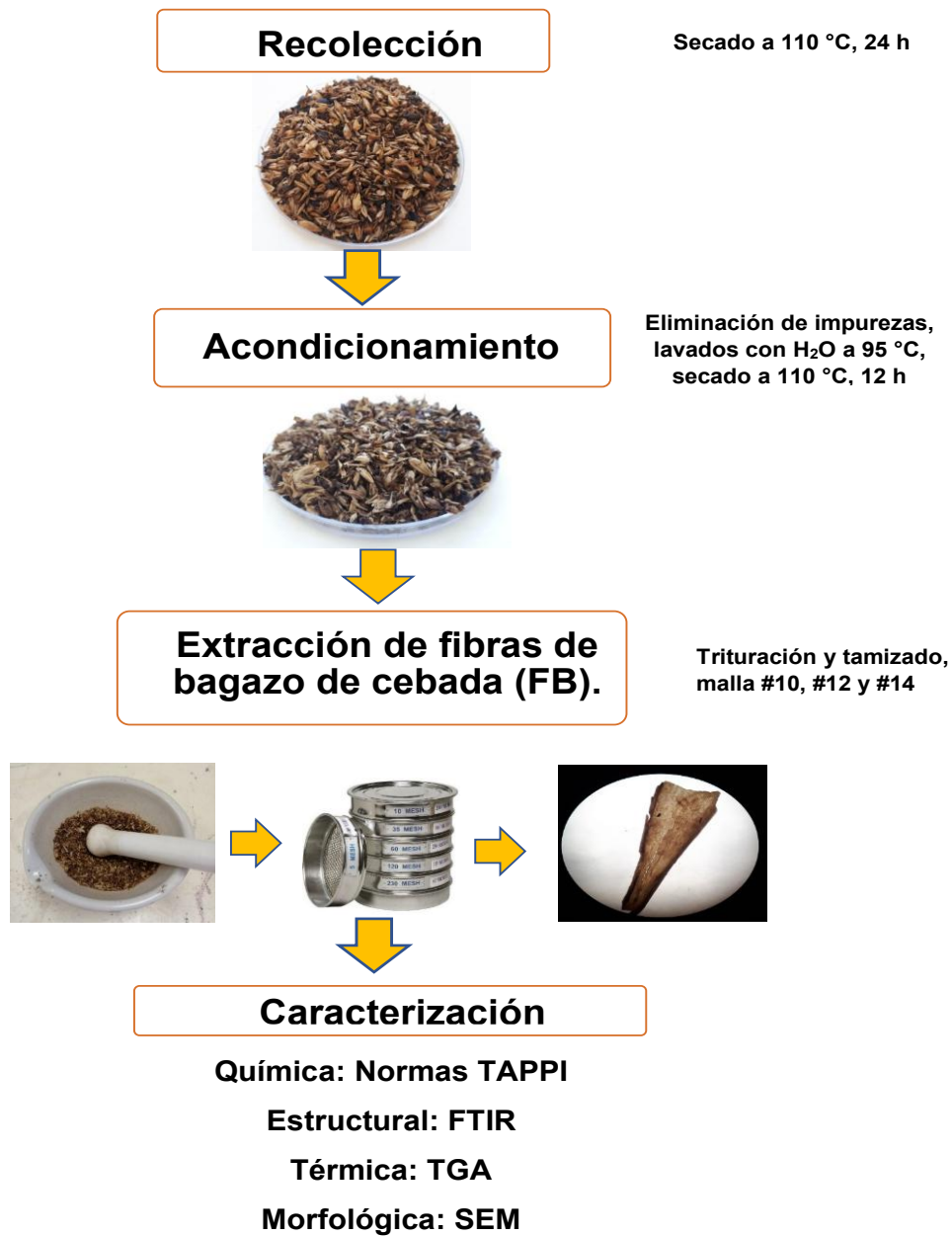


Figura 25. Esquema general de trabajo.

6.2 Bagazo de cebada

El bagazo de cebada fue proporcionado por la empresa la Hacienda, ubicada en el municipio de Zempoala, Hidalgo, México. La muestra se obtuvo directamente de un lote de producción, empleando el método de cuarteo, se eliminó el exceso de humedad de la muestra obtenida para evitar su descomposición, colocándola en un horno de secado durante 24 h a 110 °C.

Se colocaron 500 g de bagazo en una olla con 5 L de agua y se calentaron a 95 °C durante 1 h, con agitación manual, posteriormente se filtró, esta etapa se repitió cinco veces hasta eliminar todos los residuos de levadura, fragmentos de endospermo y material hidrosoluble. El material obtenido fue colocado en un horno (Thermolyne, Oven series 9000, U.S.A.) a 110 °C hasta sequedad durante 24 h.

6.3 Obtención de fibras a partir de bagazo de cebada.

Una combinación de métodos físicos permitió la remoción de los residuos del endospermo de los granos de cebada presentes, el bagazo seco se trituró en un mortero de porcelana durante 3 min y se tamizó empleando tamices de número 10, 12 y 14 (USA), obteniéndose fibras de tamaños entre 750 µm y 2 mm. La fibra de bagazo (FB) obtenida se almacenó en bolsas de plástico y se caracterizó química, estructural y térmicamente.

6.4 Caracterización de las fibras de bagazo

6.4.1 Caracterización química

Composición química

El porcentaje de celulosa de las fibras de bagazo fue determinado de acuerdo al método establecido por la asociación técnica de la industria de la pulpa y el papel (TAPPI, por sus siglas en inglés: Technical Association for the Pulp and Paper Industries) TAPPI-203 os-74. El porcentaje de extraíbles se determinó empleando el método TAPPI 204 cm-97. El contenido de lignina fue determinado de acuerdo al método TAPPI 22 om-98. Para la determinación de celulosa se empleó el método modificado de Kurschner y Hoffer de la TAPPI (1978). La holocelulosa se calculó con base al método de Wise y col. (1946).

Determinación de compuestos extraíbles solubles.

Se realizó la determinación de extraíbles basándose en la técnica TAPPI 204 cm-97, por triplicado. Se pesaron 5 g de muestra y se depositaron en un cartucho de extracción, el cual se colocó al interior de un equipo de extracción Soxhlet, con tres solventes de extracción, en forma sucesiva: Mezcla etanol-tolueno (1 volumen de etanol 2 volúmenes de tolueno), etanol al 96 % y agua caliente, dejando el equipo en recirculación durante 4 h para cada solvente, procurando que el promedio de descargas fuera de 4 por cada h. Transcurrido el tiempo, se retiró el cartucho del equipo y se llevó a la estufa (Thermo Line) a 80 °C por 2 h.

El % de extraíbles se calculó con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Extraíbles} = \frac{\text{Peso del residuo (g)}}{\text{peso de la muestra (g)}} \times 100$$

Determinación de lignina

El procedimiento se llevó a cabo de acuerdo a lo estipulado en la norma TAPPI 222 om-98. Se colocó 1 g de muestra libre de extraíbles en un vaso de precipitado de 100 mL, agregando lentamente 15 mL de ácido sulfúrico al 72%, se cubrió el vaso con un vidrio de reloj y se dejó durante 2 h, el material se agitó de forma ocasional empleando una varilla de vidrio. Transcurrido el tiempo se transfirió la mezcla a un matraz de 1000 mL y se añadieron 560 mL de agua destilada; la solución se colocó en ebullición por 4 h, al concluir el tiempo la solución se decantó manteniendo el matraz en reposo en una posición inclinada durante toda la noche, hasta que se separaron todos los residuos sólidos. La solución se filtró empleando papel filtro Whatman no 4 (previamente pesado). Luego se lavó el residuo con 100 mL de agua destilada caliente y se secó en un horno durante 12 h a 105 °C y se registró el peso.

El contenido de lignina se calculó con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Lignina} = \frac{\text{Peso del residuo (g)}}{\text{peso de la muestra (g)}} \times 100$$

Determinación de celulosa

La celulosa se determinó por triplicado empleando el método modificado de Kurschner y Hoffer (TAPPI, 1978). Se pesaron 0.5 g de muestra libre de extraíbles y se colocaron en un vaso de precipitado de 100 mL, se agregaron 2.5 mL de ácido nítrico concentrado y 10 mL de etanol absoluto, la mezcla se mantuvo a 75 °C durante 30 min en baño maría, posteriormente se decantó la muestra para eliminar el sobrenadante, este procedimiento se realizó dos veces. Al terminar el segundo tratamiento se decantó el sobrenadante y se agregaron 4 mL de agua destilada y se llevó a ebullición la mezcla durante 1 h. Se centrifugo a 4000 rpm y se retiró el sobrenadante. Se lavo el sólido con 30 mL de solución saturada de acetato de sodio utilizando papel filtro (previamente pesado) en embudo Buchner de porosidad fina. Finalmente se agregaron 200 mL de agua estilada caliente y el material filtrado se llevó a 105 °C durante 12 h, transcurrido el tiempo, la muestra se colocó en un desecador y se pesó.

El contenido de celulosa se calculó con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Celulosa} = \frac{\text{Peso seco del residuo (g)}}{\text{peso de la muestra (g)}} \times 100$$

Determinación de holocelulosa

La holocelulosa se define como la fracción de carbohidratos insoluble en agua presentes en materias vegetales. La cual incluye, a la celulosa y hemicelulosa. La determinación de este parámetro fue el método de Wise et al (1946).

Se colocó 1 g de muestra libre de extraíbles (P1) en un vaso de precipitado de 100 mL, se agregaron 0.3 g de clorito de sodio y 32 mL de agua (a la cual previamente se le añadieron 2 gotas de ácido acético glacial), el vaso donde se llevó a cabo la reacción se tapó con un vidrio de reloj y se colocó a baño maría a 75 °C durante 1 h, con agitación cada 30 min. Transcurrido el tiempo se añadieron lentamente 2 gotas de ácido acético y 0.32 g de clorito de sodio, se agito y se dejó reposar 1 h. Se repitió el procedimiento anterior 2 veces más (hasta un total de 4 h). Posteriormente, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se filtró con papel

Whatman (previamente tarado, P2). El material retenido se lavó con 200 mL de agua caliente y luego con 100 mL de acetona, finalmente se colocó en una estufa a 40 °C durante 3 días, transcurrido el tiempo se pesó la muestra (P3).

El contenido de holocelulosa se calculó con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Holo celulosa} = \frac{P3(g) - P2(g)}{P1(g)} \times 100$$

Una vez determinado el porcentaje de holocelulosa, se calculó el contenido de hemicelulosa por diferencia, con el contenido de celulosa de la muestra con ayuda de la siguiente formula.

$$\% \text{ Hemicelulosa} = \% \text{ holocelulosa} - \% \text{ celulosa}$$

6.5 Extracción de microfibras de celulosa mediante tratamiento asistido por microondas y escalamiento.

Para la extracción de las microfibras se colocaron 0.5 g de bagazo en un vial de reacción de borosilicato de 30 mL y se agregaron 15 mL de etilen glicol; la mezcla de reacción se introdujo al reactor de microondas de tipo monomodal de la marca Anton Paar, modelo Monowave 400; el tratamiento se programó con un método de tres pasos consecutivos: en el primer paso se irradia de manera constante el vial con 200 W de potencia hasta alcanzar la temperatura de tratamiento de 250 °C; en el segundo paso, se cumplió con el tiempo de tratamiento de 10 min a 250 °C; en el tercer paso, la mezcla de reacción se enfrió a 55 °C inyectando aire comprimido; todos los pasos se agitaron a 800 rpm. En la Figura 2 se pueden apreciar los viales de reacción con las fibras de bagazo (FB) al inicio y al término del tratamiento.



Figura 26. Viales de reacción antes y después del tratamiento asistido por microondas.

Después de este tratamiento, las fibras resultantes se filtraron, se lavaron con acetona y etanol, posteriormente se secaron a 80 °C por 12 h en una estufa de vacío (MW-1). Cuando las muestras se encontraban secas, fueron sometidas a las mismas condiciones que el primer tratamiento y al término de este segundo tratamiento se obtuvieron las microfibras de celulosa (MW-2). Las fibras se secaron durante 12 h a 80 °C en una estufa de vacío y se almacenaron en bolsas hasta su posterior caracterización.

6.6 Escalamiento del reactor para el tratamiento asistido por microondas.

El escalamiento se llevó a cabo en un reactor de la marca Antoon Para modelo Masterwave BTR con una cavidad de 1 L. Para la extracción de las microfibras se colocaron 16 g de la fibra de bagazo con 500 mL de Etilen glicol dentro de un vial de reacción de teflón; la mezcla de reacción se introdujo al reactor. Las condiciones de reacción fueron: una potencia de 1700 Watts con agitación magnética de 600 rpm, temperatura de 240 °C con un tiempo de sostenimiento de 10 min. Al término del tiempo la mezcla se enfrió a 55 °C.

El contenido del vial se filtró empleando un embudo de cerámica y papel filtro de celulosa (tamaño de poro grande), el material retenido se lavó con acetona y se secó a 80 °C durante 12 h. Posteriormente, cuando la muestra se secó, fue sometida

nuevamente a las mismas condiciones del tratamiento, dicho procedimiento se repitió tres veces, obteniéndose las microfibras de celulosa.

6.7 Caracterización estructural de las fibras de bagazo y de las microfibras de celulosa.

6.7.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

La caracterización estructural de las fibras de bagazo y de las microfibras obtenidas después del tratamiento por microondas, se llevó a cabo utilizando la técnica de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier en un Espectrómetro Thermo Nicolet, modelo Magna 550, en un rango de 400 a 4000 cm⁻¹.

6.7.2 Difracción de rayos x

El análisis de difracción de rayos x (XRD, por sus siglas en inglés) se realizó con ayuda de un difractómetro Bruker, modelo D8 Advance ECO bajo las siguientes condiciones. Fuente de radiación Cu-K α (1.5418 Å), con un voltaje de 40 kV y una corriente de 20 mA. El índice de cristalinidad de las fibras se calculó de acuerdo al método de Segal y col. (1959), con ayuda del programa Origin Pro 2018, el cual permitió separar las 2 fracciones de la celulosa mediante un ajuste curvas Gaussianas para cada pico, tal y como se muestra en puede apreciar en la Ecuación 1.

$$\text{Ecuación 1 } IC = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \times 100 \dots\dots\dots \text{Ecuación 1}$$

Donde I_{200} y I_{am} corresponden a la intensidad del pico de la fracción cristalina y de la amorfa, respectivamente, de la celulosa presente en la fibra. La fórmula de Scherrer's, de la ecuación 2 se empleó para calcular el tamaño de los cristales

$$L = (K \lambda) / \beta \cos \theta \qquad \text{Ecuación 2}$$

Donde $k = 0.89$, es la constante de Scherrer's, β es el ancho completo del pico a medio máximo y λ es la longitud de onda de la radiación.

6.8 Caracterización térmica.

6.8.1 Análisis Termogravimétrico (TGA):

Este estudio permite evaluar la estabilidad térmica de las fibras de bagazo y sus constituyentes (Engineering et al., 2017). El análisis termogravimétrico se realizó utilizando un equipo TA instruments, modelo Q-500, en un rango de temperatura de 30 a 600 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, bajo una atmosfera inerte de nitrógeno en un rango de flujo de 100 mL/min.

6.8.2 Caracterización morfológica por microscopia electrónica de barrido (SEM)

La morfología de las fibras y de las microestructuras obtenidas tras el tratamiento con microondas, se estudió empleando un equipo marca JOEL, modeloJSM7401F (Tokio, Japón), con un detector Secondary Electron Image (SEI), que operó a alto vacío, con el que se tomaron micrografías a 10 kV y a 50, 150, 300, 500, 1000, 2000 y 10,000 aumentos, cada muestra se colocó sobre una cinta de carbono, en un porta muestra cilíndrico, luego se recubrió con oro durante 60 s.

6.9 Optimización del proceso, diseño experimental para el análisis de superficie de respuesta

El método de superficie de respuesta contiene un grupo de metodologías empíricas que son empleadas para evaluar la relación entre un grupo de variables controladas y las mediciones de respuesta de acuerdo a uno o más criterios seleccionados. Las variables consideradas en el presente estudio fueron la concentración de Alcohol polivinílico (PVOH) X_1 , porcentaje de microfibras (MFC) X_2 y concentración de glicerol (G) X_3 , a tres niveles de experimentación (Tabla 3). Las variables de respuesta fueron %elongación, módulo de Young, esfuerzo a la tensión y permeabilidad al vapor de agua. El diseño experimental (Tabla 4) Box-Behnken consistió de 17 experimentos con 5 réplicas en los puntos centrales. Para el diseño de la matriz experimental, el análisis de datos y la optimización se empleó el software Desing Expert 8.0 (Stat-Ease, Inc. Minneapolis, USA).

Tabla 3. Factores y niveles considerados para la el diseño experimental

| <i>Factores</i> | <i>Niveles</i> | | |
|----------------------|----------------|------|------|
| | - | 0 | + |
| <i>g de PVOH</i> | 3.15 | 4.5 | 5.85 |
| <i>% de celulosa</i> | 1 | 4.5 | 8 |
| <i>g de glicerol</i> | 2.7 | 3.15 | 3.6 |

Tabla 4. Diseño experimental Box-Behnken con 17 experimentos y 5 puntos centrales.

| <i>Experimento</i> | X_1 | X_2 | X_3 |
|--------------------|-------|-------|-------|
| 1 | 4.5 | 4.5 | 3.15 |
| 2 | 5.85 | 8 | 3.15 |
| 3 | 3.15 | 4.5 | 3.6 |
| 4 | 5.85 | 1 | 3.15 |
| 5 | 3.15 | 4.5 | 2.7 |
| 6 | 3.15 | 1 | 3.15 |
| 7 | 4.5 | 1 | 3.6 |
| 8 | 5.85 | 4.5 | 3.6 |
| 9 | 3.15 | 8 | 3.15 |
| 10 | 4.5 | 4.5 | 3.15 |
| 11 | 4.5 | 1 | 2.7 |
| 12 | 4.5 | 4.5 | 3.15 |
| 13 | 4.5 | 8 | 3.6 |
| 14 | 4.5 | 4.5 | 3.15 |
| 15 | 4.5 | 4.5 | 3.15 |
| 16 | 4.5 | 8 | 2.7 |
| 17 | 5.85 | 4.5 | 2.7 |

6.9.1 Obtención de las películas de almidón y alcohol polivinílico reforzadas con microfibras de celulosa.

Preparación de las soluciones de alcohol polivinílico (PVA): La solución de PVA se preparó siguiendo la metodología de Aldapa et al. (2020), con algunas modificaciones. Se disolvieron 4 g de PVA en 100 mL de agua destilada en un vaso de precipitados de 500 mL, la solución se calentó hasta alcanzar los 70 °C durante 2 h. Una vez transcurrido el tiempo se dejó reposar la solución durante 30 min y se colocó en un frasco ámbar almacenado a temperatura ambiente para su posterior uso.

Dispersión de las fibras de celulosa: La cantidad correspondiente de microfibras de celulosa (MFC) se colocó en un vaso de precipitados de 20 mL y se mezclaron con 5 mL de agua destilada, posteriormente la mezcla se colocó en un baño ultrasónico (Gnatus, Biofree, México) durante 15 min a una potencia de 35 kHz.

Las películas se elaboraron mediante la técnica de casting, de acuerdo con el diseño experimental (Tabla 2), el cual muestra las concentraciones para los 17 experimentos, siguiendo el método que a continuación se describe:

1. Las microfibras previamente dispersas y el almidón se mezclaron en un matraz Erlen Meyer de 250 mL, se agregaron 165 mL de agua destilada. La mezcla contenida en el matraz se colocó en un baño de agua a 25°C durante 10 min a 800 rpm, posteriormente se incrementó la temperatura de forma gradual.
2. Cuando la mezcla alcanzo los 35 °C, se agregó el glicerol y se calentó hasta llegar a los 55 °C, a esta temperatura se agregó la cantidad correspondiente de la solución de alcohol polivinílico previamente preparada.
3. La mezcla se continuó calentando gradualmente durante 1 h hasta alcanzar los 84 °C, esta temperatura se mantuvo durante 15 min con una agitación constante de 800 rpm (dicha temperatura facilito la gelatinización del almidón, lo cual mejoro su capacidad para la formación de películas).
4. Transcurrido el tiempo, se enfrió la solución hasta alcanzar los 50 °C, posteriormente se vertió en una placa de vidrio forrada con teflón (20 cm x 20 cm) y se llevó a una estufa de convección (Thermolyne, modelo Oven series 9000, EUA) a una temperatura de 70 °C durante 4 h.
5. Una vez secas las películas se despegaron del molde y se almacenaron en bolsas de cierre hermético a temperatura ambiente, para su posterior caracterización. A continuación, en la Figura 27 se muestran las etapas y condiciones bajo las cuales se obtuvieron las películas de almidona y PVA reforzadas con microfibras de celulosa.

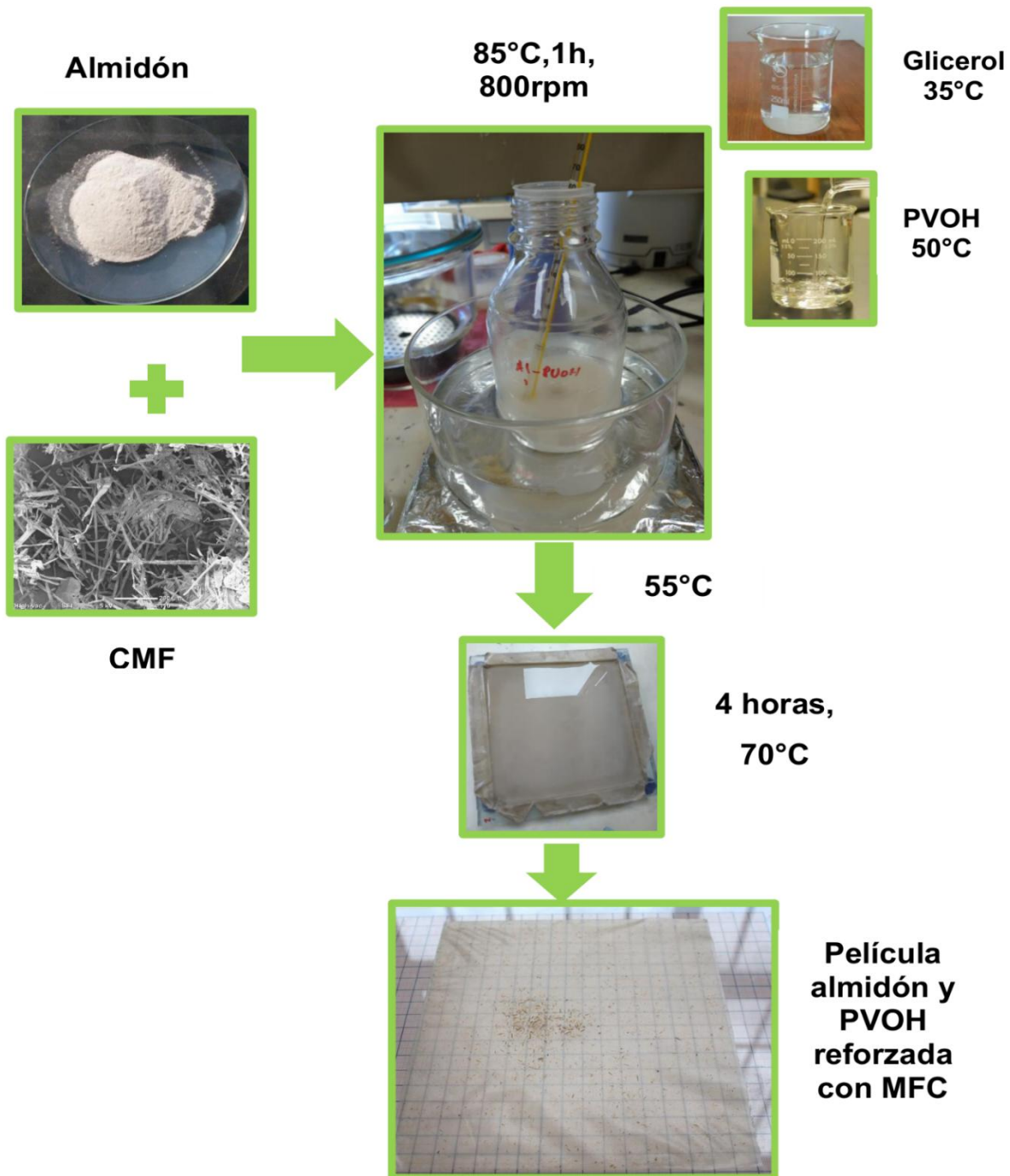


Figura 27. Películas de almidón y PVA reforzadas con microfibras de celulosa mediante la técnica de vertido en placa.

6.10 Evaluación de las propiedades mecánicas de las películas.

Se llevaron a cabo ensayos de tensión uniaxial para determinar los parámetros de esfuerzo máximo a la fractura (TS, por sus siglas en ingles), elongación (%E) y el módulo de Young, las pruebas se llevaron a cabo de acuerdo con el método estándar de la ASTM D882-12 a temperatura ambiente, empleando un texturómetro TA-TX plus (Stable Micro Systems, Inglaterra) empleando un sistema de tensión TG/A. Las muestras se cortaron en tiras rectangulares de 10 x 90 mm y fueron previamente acondicionadas durante 48 h al 56% de humedad, de acuerdo con la norma ASTM D882-12. El espesor de las películas se midió con un micrómetro digital (Mitutoyo, modelo C112EXB, USA, con una precisión de 0.001 mm) en 5 puntos diferentes a lo largo de la película, se analizaron 10 muestras (Figura 28). El equipo se operó a una velocidad de cruce de 1 mm s⁻¹, con una separación inicial entre las mordazas de 50 mm según la norma ASTM.

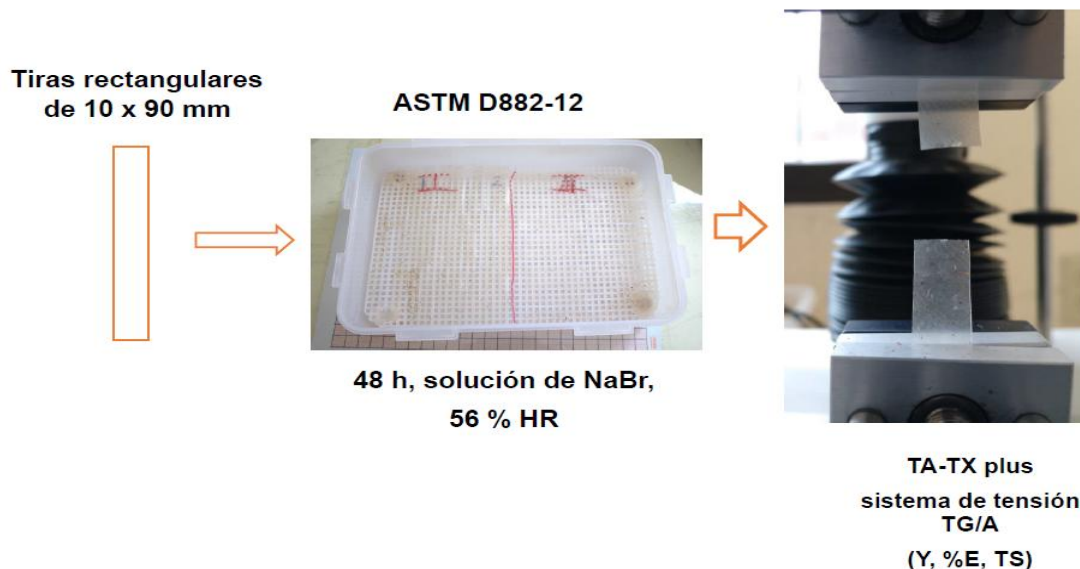


Figura 28. Evaluación de las propiedades mecánicas de los distintos tratamientos.

6.11 Determinación de la permeabilidad al vapor de agua de las películas.

La Figura 29 muestra la metodología empleada para determinar la permeabilidad al vapor de agua de las películas (Pva), dicha propiedad se determinó empleando el método gravimétrico estándar de la ASTM, E 96-00, conocido como el método de la celda de prueba, el cual consistió en cortar las películas en forma circular con un diámetro de 7 cm, posteriormente se acondicionaron durante 48 h en un recipiente hermético que contenía una solución saturada de NaBr a una humedad relativa del 57%. Se midió el espesor de las películas con un micrómetro digital (Mitutoyo, modelo C112EXB, USA, con una precisión de 0.001 mm) por lo menos en 5 puntos distintos de cada zona de la película cortada, posteriormente se colocaron en la parte superior de cada celda. En el interior de las celdas se colocó previamente silica gel para generar una humedad relativa cercana al 0%, una vez cerradas las celdas fueron colocadas en desecadores provistos de una solución saturada de NaCl a una HR del 75%. Los cambios en el peso se registraron cada h empleando una balanza analítica 22 ADAM con un tiempo de prueba de 7 h.

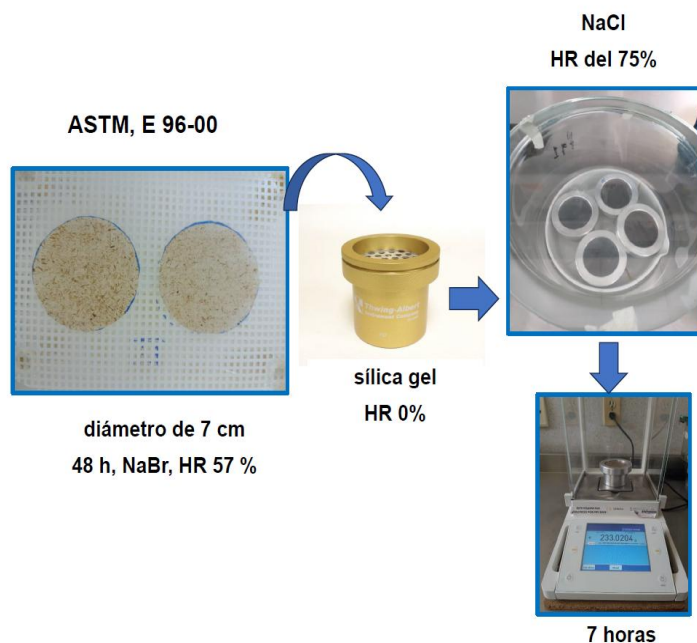


Figura 29. Determinación de la permeabilidad al vapor de agua por el método gravimétrico.

Finalmente se realizó un análisis de regresión lineal con los datos de la ganancia de peso en función del tiempo para poder calcular la velocidad de transmisión de vapor de agua (VTVA) empleando la siguiente formula.

$$VTVA_m = \frac{Pendiente \left(\frac{g}{s} \right)}{Area \text{ de la película } (m^2)}$$

Donde la pendiente = pérdida de peso vs tiempo y el área de la película expuesta en la celda de prueba fue de 0.003848 m².

A partir de la ecuación anterior se calculó la permeabilidad al vapor de agua expresada en unidades de g m⁻¹s⁻¹Pa⁻¹

$$Pva = VTVA * \frac{Espesor (m)}{\Delta Presión (Pa)}$$

Para la optimización de la formulación se empleó el software Desing Expert 8.0 (Stat-Ease, Inc. Minneapolis, USA). Se introdujeron los 3 factores: concentración de PVOH (X₁), concentración de microfibras (X₂) y porcentaje de glicerol (X₃) considerando la maximización de las variables de respuesta %elongación, módulo de Young, esfuerzo a la tensión y la reducción de la permeabilidad al vapor de agua.

6.12 Análisis de las propiedades estructurales del tratamiento optimo

6.12.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

El análisis de las películas se realizó mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier acoplada con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), con un espectrómetro modelo Perkin Elmer, en el intervalo de 4000 a 650 cm⁻¹, con 100 escaneos y una resolución de 32 cm⁻¹.

6.13 Análisis de las propiedades térmicas del tratamiento optimo

Las películas fueron cortadas y se pesaron 5 mg de muestra en una balanza (Mettler Toledo, AX205), posteriormente las muestras se colocaron en charolas de aluminio y se analizaron en un analizador termogravimétrico (Mettler Toledo, TGA/SDTA 851e). Se midió bajo una atmósfera de N₂ con una velocidad de flujo de 100 mL/min.

6.14 Análisis de las propiedades morfológicas del tratamiento optimo

Para el análisis de la morfología de la superficie de las películas, las muestras se montaron en cintas de carbón de doble cara, posteriormente se recubrieron con una capa de oro durante 500 s, sobre un soporte de revestimiento de carbono (IB-12510CCH). Después se tomaron las micrografías con un microscopio electrónico (JEOL, modelo IT300, Boston, Estados Unidos).

6.15 Evaluación de las propiedades mecánicas del tratamiento optimo

Se realizaron ensayos de tensión uniaxial para determinar los parámetros de esfuerzo máximo a la fractura (TS, por sus siglas en ingles), el porcentaje de elongación (%E) y el módulo de Young, las pruebas se realizaron de acuerdo al método estándar de la ASTM D882-12 a temperatura ambiente, empleando un texturómetro TA-TX plus (Stable Micro Systems, Inglaterra) empleando un sistema de tensión TG/A. Las muestras se cortaron en tiras rectangulares de 10 x 90 mm y fueron previamente acondicionadas durante 48 h en un contenedor que contenía una solución sobresaturada de NaBr, a una atmosfera del 56% de humedad, de acuerdo con la norma ASTM D882-12. El espesor de las películas se midió con un micrómetro digital (Mitutoyo, modelo C112EXB, USA, con una precisión de 0.001 mm) en 5 puntos diferentes a lo largo de la película, se analizaron 10 muestras. El equipo se operó a una velocidad de cruce de 1 mm s^{-1} , con una separación inicial entre las mordazas de 50 mm según la norma ASTM.

6.16 Determinación de la permeabilidad al vapor de agua del tratamiento optimo

La permeabilidad al vapor de agua del tratamiento optimo (Pva), se determinó empleando el método gravimétrico estándar de la ASTM, E 96-00, conocido como el método de la celda de prueba, el cual consistió en cortar las películas en forma circular con un diámetro de 7 cm, posteriormente se acondicionaron durante 48 h en un recipiente hermético que contenía una solución saturada de NaBr a una humedad relativa del 57%. Se midió el espesor de las películas con un micrómetro digital (Mitutoyo, modelo C112EXB, USA, con una precisión de 0.001 mm) por lo menos en 5 puntos distintos de cada zona de la película cortada, posteriormente se

colocaron en la parte superior de cada celda. En el interior de las celdas se colocó previamente sílica gel para generar una humedad relativa cercana al 0%, una vez cerradas, las celdas fueron colocadas en desecadores provistos de una solución saturada de NaCl a una HR del 75%. Los cambios en el peso se registraron cada hora empleando una balanza analítica 22 ADAM con un tiempo de prueba de 7 h. Se realizó un análisis de regresión lineal con los datos de la ganancia de peso en función del tiempo para poder calcular la velocidad de transmisión de vapor de agua (VTVA) empleando la siguiente fórmula.

$$VTVA_m = \frac{Pendiente \left(\frac{g}{s} \right)}{Area \text{ de la película } (m^2)}$$

Donde la pendiente = pérdida de peso vs tiempo y el área de la película expuesta en la celda de prueba fue de 0.003848 m².

A partir de la ecuación anterior se calculó la permeabilidad al vapor de agua expresada en unidades de g m⁻¹s⁻¹Pa⁻¹

$$Pva = VTVA * \frac{Espesor (m)}{\Delta Presión (Pa)}$$

6.17 Validación de las condiciones de optimización.

Para validar la adecuación de los resultados al modelo se llevó a cabo un análisis de varianza (ANOVA) de una sola vía, seguido de una prueba de Scheffé, empleando el programa STATISTICA versión 7.

VII. Resultados y discusiones

7.1 Composición química del bagazo y de las fibras de bagazo

La composición química de las muestras, las fibras de bagazo, así como la del bagazo, se presenta en la Tabla 5.

Tabla 5. Composición química del bagazo y las fibras de bagazo.

| Fibra | % Celulosa | % Hemicelulosa | % Lignina | % Extraíbles | Referencia |
|--------------------------------|-----------------------|---------------------------|----------------------|-------------------------|-------------------------|
| Bagazo | 27.61 | 32.62 | 28.89 | 8.6 | presente trabajo |
| Bagazo | 26.80 | 37.17 | 17.13 | - | (Coronado et al., 2020) |
| Bagazo | 24.5 | 23.8 | 15.8 | - | (Klímek et al., 2017) |
| Fibra de bagazo de cebada (FB) | 36.78 | 41.82 | 27.82 | 15.58 | presente trabajo |

El bagazo de cebada está constituido por diferentes fracciones del grano, tales como el endospermo y el pericarpio, principalmente. La composición química de este residuo fue de 27.61% de celulosa, 32.62% de hemicelulosa, 28.89% de lignina y 10.88% de almidón (calculado por diferencia); dichos valores son similares a lo reportado por otros autores (Coronado et al., 2020; Klimek, 2017). En cuanto el porcentaje de lignina, la muestra de bagazo presento un valor mayor a lo reportado por Klimek (2017) y muy cercano a lo reportado por Mussato (2005) (27.8%). El nivel de constituyentes presentes en las fibras ejerce un efecto en sus propiedades mecánicas y térmicas, las cuales varían de acuerdo a distintos factores, entre los que se encuentran la variedad de cebada, la estación del año de la cosecha y las condiciones (Outeiriño et al., 2019). Como se aprecia en la Tabla 5, las fibras de bagazo puras están constituidas por el 36.78% de celulosa, 41.82% de hemicelulosa y 27.82% de lignina.

7.2 Caracterización Estructural de las fibras de bagazo y microfibras de celulosa.

7.2.1 FTIR

En la Figura 30 se muestra el espectro obtenido para la fibra de bagazo de cebada (FBC), así como el de las microfibras de celulosa obtenidas mediante el tratamiento por microondas (MW-1 y MW-2).

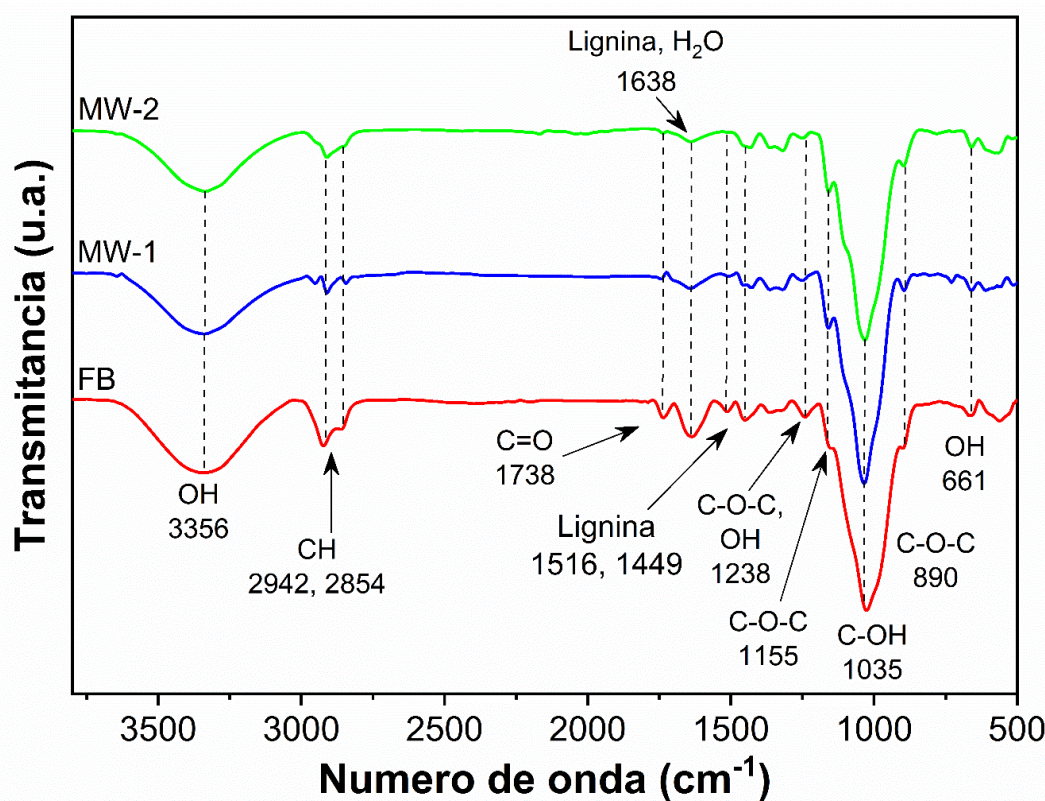


Figura 30. Espectros de la fibra de bagazo de cebada (FBC) y de las muestras tratadas con microondas MW-1 y MW-2.

Como se aprecia en la imagen, el pico presente en FBC a los 3356 cm⁻¹ corresponden a vibraciones por estiramiento de grupos OH presentes en la celulosa (Nagarajaganesh et al., 2019). El pico a los 2942 cm⁻¹ fue atribuido al estiramiento C-H en los grupos etil y metil presentes en la estructura de la celulosa o la hemicelulosa (Perumal & Sarala, 2020; Narayanasamy et al., 2020). Los dos picos

a los 1738 y 1638 cm^{-1} denotan la vibración de estiramiento C=O de los grupos funcionales aldehído de las hemicelulosas y los grupos carboxilo de la lignina (Nagarajaganesh et al., 2019; Hyness et al., 2018).

El pequeño pico a los 1155 cm^{-1} es propio de la vibración de estiramiento C-OH en la celulosa (Perumal & Sarala, 2020a; Indran et al., 2014). La banda observada a 1021 cm^{-1} corresponde al estiramiento C-O de los grupos éter e hidroxilo de la celulosa (Harini & Chandra-Mohan, 2020; Nagarajaganesh et al., 2019; Mabrouk Maache, 2017; Maache et al., 2017; Reddy et al., 2016; Lim et al., 2018). El pico pequeño a los 848 cm^{-1} puede atribuirse al estiramiento C-O de los enlaces beta glucosídicos entre las unidades de monosacáridos que constituyen a la celulosa (Perumal & Sarala, 2020a; Maache et al., 2017; Saravana Kumaar et al., 2019).

Sin embargo, después del tratamiento de microondas, las muestras MW-1 y MW-2 presentan cambios en las bandas de los grupos funcionales, reduciendo su intensidad los relacionados con la lignina-hemicelulosa-celulosa (3356 y 2942 cm^{-1}) y lignina-celulosa (1638 y 1155 cm^{-1}); mientras que desaparecen las bandas relacionadas con hemicelulosa (1738 cm^{-1}) y lignina (1516 y 1449 cm^{-1}). La ausencia de estos grupos sugiere que el tratamiento por microondas va extrayendo la lignina y la hemicelulosa de las FBC; por lo tanto, aumenta la concentración de la celulosa en estas fibras, tal y como se ha reportado en otras investigaciones (Chen et al., 2011). Por otra parte, se aprecia un aumento en la definición de las bandas relacionadas con la hemicelulosa-celulosa (1155 y 1035 cm^{-1}) y de la celulosa (893 y 660 cm^{-1}), dichos resultados coinciden con lo reportado por Romero-Zúñiga et al. (2023). La ausencia de estos grupos sugiere que el tratamiento por microondas va extrayendo la lignina y la hemicelulosa de las FBC; por lo tanto, aumenta la concentración de la celulosa en estas fibras tal y como se ha reportado en otras investigaciones (Chen et al., 2011).

7.2.1.2 Difracción de rayos x (RXD)

El contenido de celulosa y constituyentes no celulósicos presentes en las fibras, son determinantes en la estructura y en sus propiedades, además de influir sobre su cristalinidad. Como se aprecia en la Figura 31A, el patrón de difracción de las fibras

de bagazo (FBC) muestra dos picos característicos de las fibras naturales, su morfología sugiere la presencia de constituyentes estructurales amorfos en las fibras de bagazo de cebada (hemicelulosa, lignina, pectina, ceras). Sin embargo, después del tratamiento con MW, los picos relacionados con la celulosa Cl_α y Cl_β , se definen y se separan acentuadamente; así como aparece el pico en 12° relacionado con el plano cristalino (1-10) de la celulosa CII (Figura 31 B y C). Este cambio de orientación en los cristales que conforman las MFC, permite obtener su índice de cristalinidad (IC); que en el caso de la muestra FBC, no puede calcularse, ya que no se definen claramente los picos asociados a los planos cristalinos (010) y (200); mientras que para las muestras MW1 y MW2, su IC fue de 68.27 y 91.04%, respectivamente (de acuerdo a la ecuación de Segal.); por lo tanto, se establece la relación directa entre el aumento en el IC y el número de veces que fueron tratadas las FBC con MW.

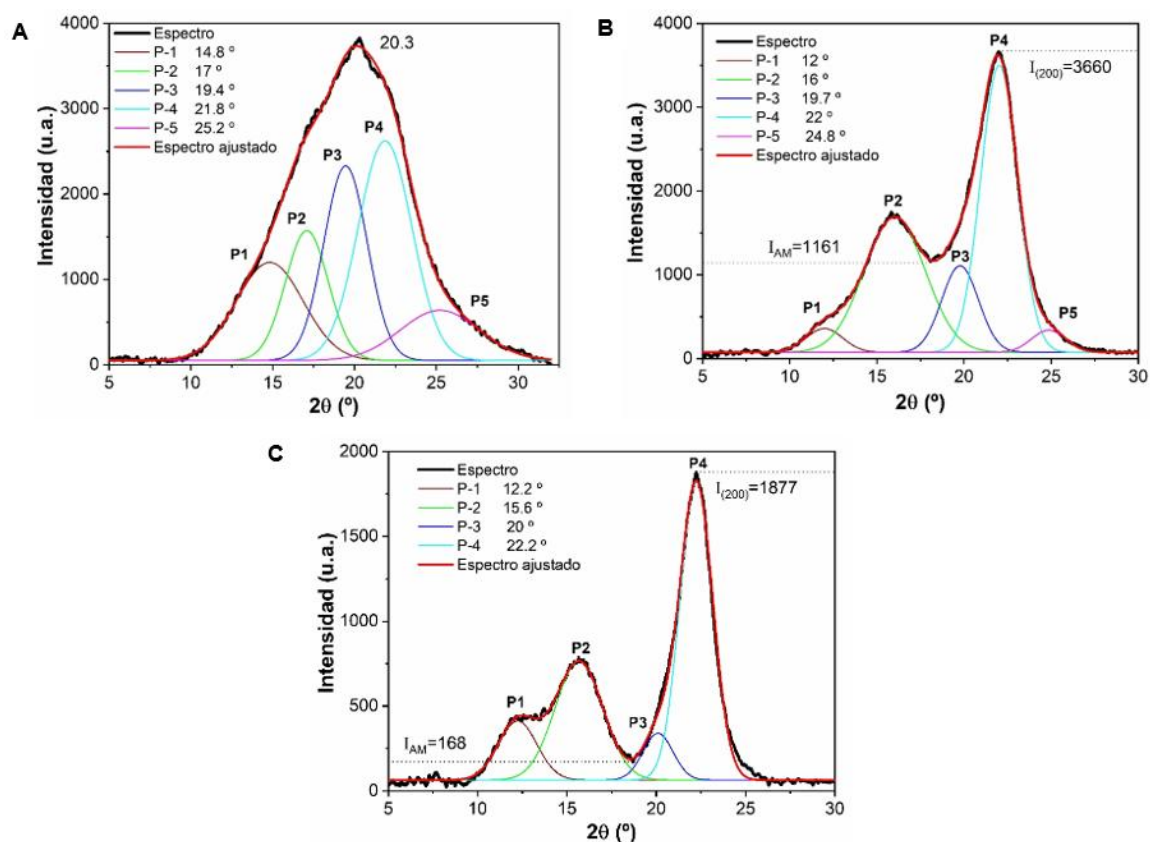


Figura 31. Análisis de las señales presentes en los difractogramas de XRD de las muestras de FBC (A), MW1(B) y MW2 (C).

Estos cambios en la cristalinidad indican que los tratamientos por microondas incrementan y modifican la cristalinidad de las MFC mediante dos procesos: el primero consiste en extraer el material amorfo como la hemicelulosa, ya que se pasa de un halo amorfo de FBC en donde no puede calcularse su IC, ya que no se forma el valle entre los picos de los planos cristalinos (010) y (200), en el difractograma de la muestra MW1, en donde aparecen los picos relacionados con la celulosa Cl_α y Cl_β ; posteriormente el segundo proceso es la cristalización de la parte amorfa de las microfibras obtenidas en MW1; ya que en el difractograma de la muestra MW2 se separan marcadamente los planos cristalinos (010) y (200), aparece un hombro debido al aumento en la intensidad o población de los cristales del pico en 12° relacionado con el plano cristalino (1-10) de CII y su IC pasa de 68.27 y 91.04%, lo que representa un aumento del 33%. Este comportamiento también fue reportado durante el tratamiento de fibras de agave (Romero-Zúñiga et al., 2023).

7.3 Análisis termogravimétrico

La Figura 32 presenta el análisis termogravimétrico de las muestras FBC, MW1 y MW2

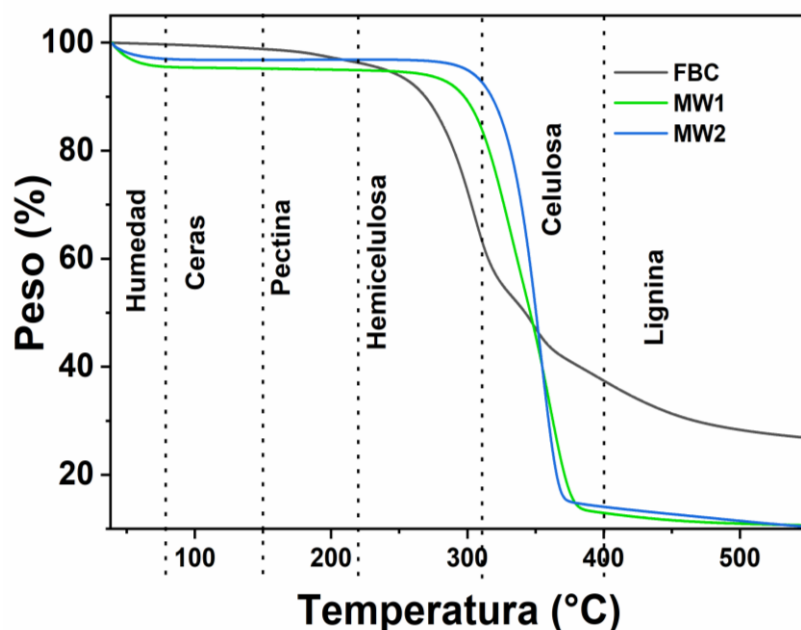


Figura 32. Curva de TGA para la muestra sin tratamiento (FBC), así como de MW1 y MW2

En la curva de TGA de la muestra FBC se pueden apreciar 4 etapas de pérdida de peso. En la primera se observa una pérdida de masa del 9.22%, entre los 35 y 238 °C atribuida principalmente a la pérdida de humedad presente en la fibra. Adicionalmente, la pérdida de masa puede atribuirse a la evaporación de constituyentes volátiles presentes en la fibra (Nagarajaganesh & Muralikannan, 2016). La segunda fase se lleva a cabo entre los 240 y los 317 °C, durante esta etapa se lleva a cabo la mayor pérdida de peso (41.2%), debido a la degradación de la hemicelulosa, la cual ocurre aproximadamente a los 236 °C, seguida de la tercer etapa debida degradación de celulosa entre los 275 y 346 °C con un máximo de pérdida de peso a los 317 °C (despolimerización térmica) (NagarajaGanesh et al., 2019; Shahinur et al., 2020). Este valor de temperatura de degradación es comparable con los valores reportados para *Crassipes Fibers* (319.5 °C), *Sansevieria trifasciata* (315 °C), *Arundo Donax* (320 °C), Bambú (321 °C, corteza de *acacia leucophloea*) (Palai et al., 2021). Además, en este intervalo comienza la degradación de la lignina, la cual se puede extender hasta los 600 °C. En la cuarta fase de degradación se observa una pérdida de peso del 27.2%, entre los 318 y los 600 °C, atribuida principalmente a la descomposición de la lignina (Palai et al., 2021). En la última fase de descomposición se observa una pérdida de peso que se lleva a cabo ente los 600 y 690 °C, en ella se observa una pérdida del 19.18%, debido a la calcinación y otras reacciones de descomposición. En la Tabla 6, se muestra el valor de la pérdida de peso de la Figura 32; en donde se observa que, para FB, la hemicelulosa es el compuesto con mayor concentración (43.5%) y deja un residual a 600 °C de 25.6% Wt, este comportamiento es similar para la cascarilla de cebada y para las fibras con una alta concentración de lignina y de hemicelulosa. Para MW1 desaparece la lignina, disminuye la concentración de los volátiles y la hemicelulosa, pero aumenta la concentración de celulosa, convirtiéndola en el compuesto de mayor concentración; mientras que MW2, sólo presenta la pérdida de peso de la celulosa; esto representa un aumento de 2.7 a 5.7 veces la concentración inicial de la celulosa conforme se dan los tratamientos por microondas MW-1 y MW-2, respectivamente.

Tabla 6. Las medias de la velocidad de pérdida de peso y el % peso por componente de las fibras puras y tratada por microondas.

| Muestra | Pérdida de Peso (% peso) | | | | | Residual |
|-------------|--------------------------|-----------|--------------|----------|---------|----------|
| | Humedad | Volátiles | Hemicelulosa | Celulosa | Lignina | |
| FBC | 0.551 | 2.964 | 43.574 | 12.868 | 14.381 | 25.662 |
| MW-1 | 4.626 | 0.468 | 36.228 | 48.527 | ---- | 10.151 |
| MW-2 | 3.2 | ---- | ----- | 87.061 | ---- | 9.739 |

| Muestra | Velocidad de Pérdida de Peso (%Wt/°C) | | | | | Oxidación |
|-------------|---------------------------------------|-----------|--------------|----------|---------|-----------|
| | Humedad | Volátiles | Hemicelulosa | Celulosa | Lignina | |
| FBC | ---- | 0.096 | 0.882 | 0.388 | 0.146 | 1.636 |
| MW-1 | 0.301 | ---- | 1.039 | 1.289 | ---- | 0.766 |
| MW-2 | 0.198 | ---- | ---- | 2.183 | ---- | 0.074 |

En la gráfica de la derivada de la pérdida de peso (Figura 33) para FBC se observa un pico a los 303 °C (pérdida de peso de 41.2%) el cual se asocia a la descomposición térmica de la hemicelulosa, Dicho valor es parecido al reportado para las fibras naturales Perumal & Sarala, (2020b). Además se puede observar que después del tratamiento para MW2 solo se aprecia el pico de la celulosa, las observaciones anteriores son similares a lo reportado en otras investigaciones (Chen et al., 2011b).

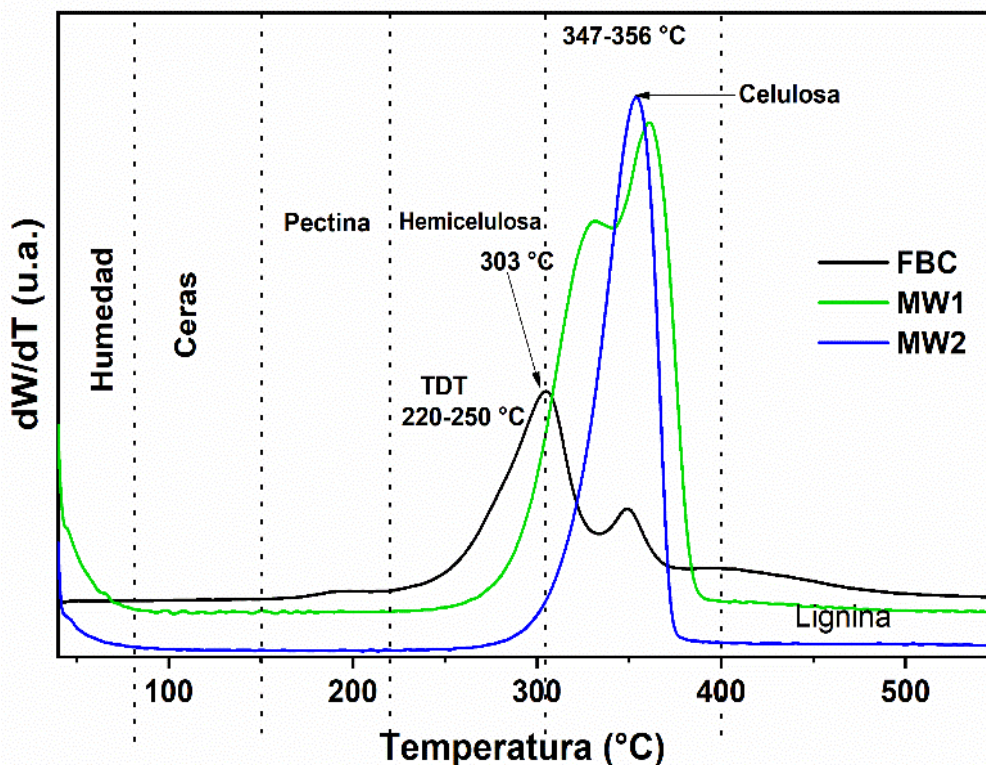


Figura 33. Grafica de la derivada de la pérdida de peso para FBC, MW1 y MW2.

En la gráfica también se aprecia una mejora en la estabilidad térmica para MW1, desplazando el inicio de la degradación térmica de 220 a 250 °C. Adicionalmente el pico máximo de la temperatura de degradación de la celulosa se desplaza de los 347 a los 356 °C, este desplazamiento puede asociarse a la eliminación de material no celulósico y a los cambios en la morfología y cristalinidad (Liu et al., 2017). Estos resultados demuestran la selectividad del tratamiento por microondas para eliminar varios componentes entre los que se encuentra la hemicelulosa.

7.4 Caracterización morfológica por microscopia electrónica de barrido (SEM)

En cuanto a su morfología, las fibras naturales presentan una estructura laminar con una superficie exterior lisa, como se aprecia en la imagen, la zona interior presenta una superficie rugosa con restos de pericarpio y testa, además se aprecian conductos tubulares internos bien organizados e intactos, constituidos principalmente por lignina, un hetero polímero amorfo de la pared celular en las

plantas, cuya función es proporcionar rigidez, en el bagazo la encontramos en la cascarilla y en el pericarpio (Figura 34). A continuación, se muestran las imágenes obtenidas por SEM a 24, 50, 150 y 300 aumentos.

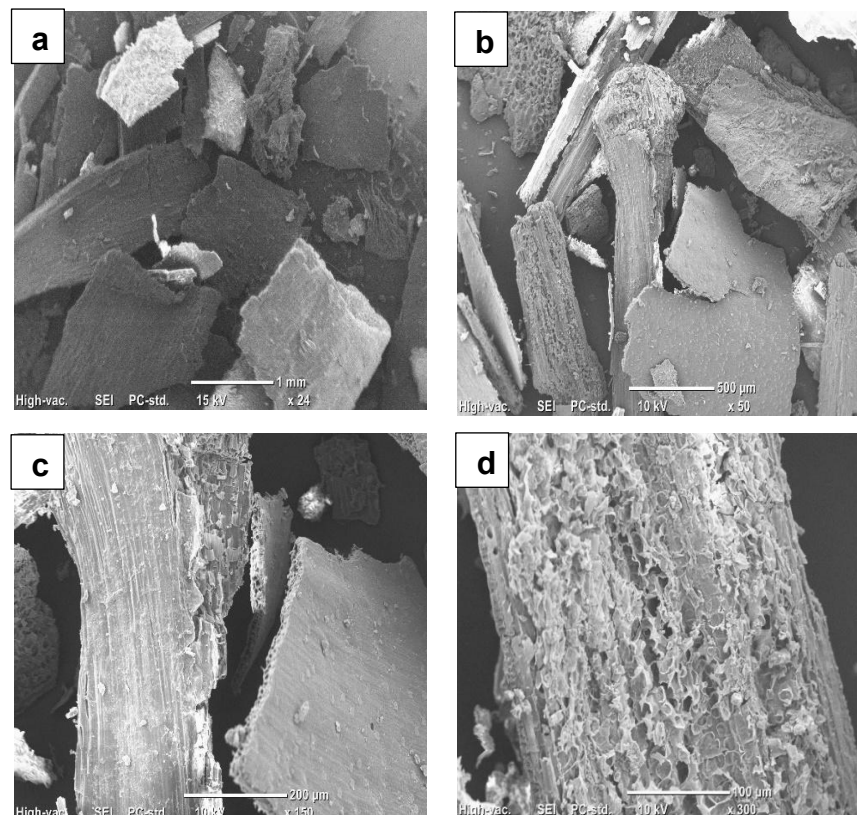


Figura 34. Micrografías de SEM a 24, 50, 150 y 300 X, la morfología de las FBC.

Pero después del primer tratamiento por microondas, la morfología de las muestras presento cambios, se aprecian aglomerados de forma semicircular con un diámetro promedio de 1.91 mm (Figura 35 a); además se observan algunas estructuras de aspecto fibroso con una longitud promedio de 376 µm (Figura 34 b y c); también se aprecian algunas impurezas de color café, que no están formadas por microfibras, con un espesor promedio de 13.7 µm, las cuales están aglomeradas con un aglutinante de aspecto traslucido-blancuecino, material orgánico residual generado por la degradación térmica de las FBC.

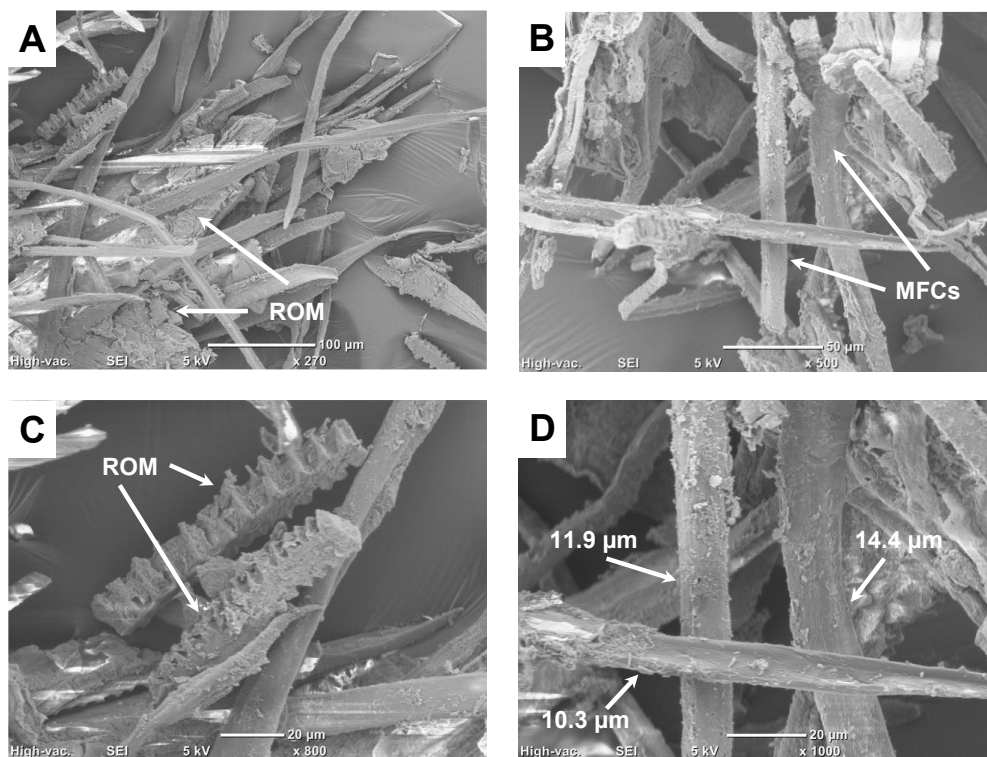


Figura 35. Micrografías de SEM de MW1 a 270, 500, 800 y 1000 aumentos (A, B, C y D).

El efecto del segundo tratamiento con microondas fue evidente al comparar las micrografías anteriores. Se puede observar que los haces de fibras de BSG se separaron en fibras individuales. Estos cambios morfológicos se deben a la eliminación progresiva de la capa externa no celulósica compuesta de materiales amorfos. Como se aprecia en las micrografías por SEM (Figura 36), la superficie de las estructuras es más limpia, no se aprecian residuos de material orgánico. Algunas estructuras presentan una superficie porosa y rugosa, mientras que otras poseen con una superficie plana y lisa, esta morfología tiene su origen en las paredes de las FBC.

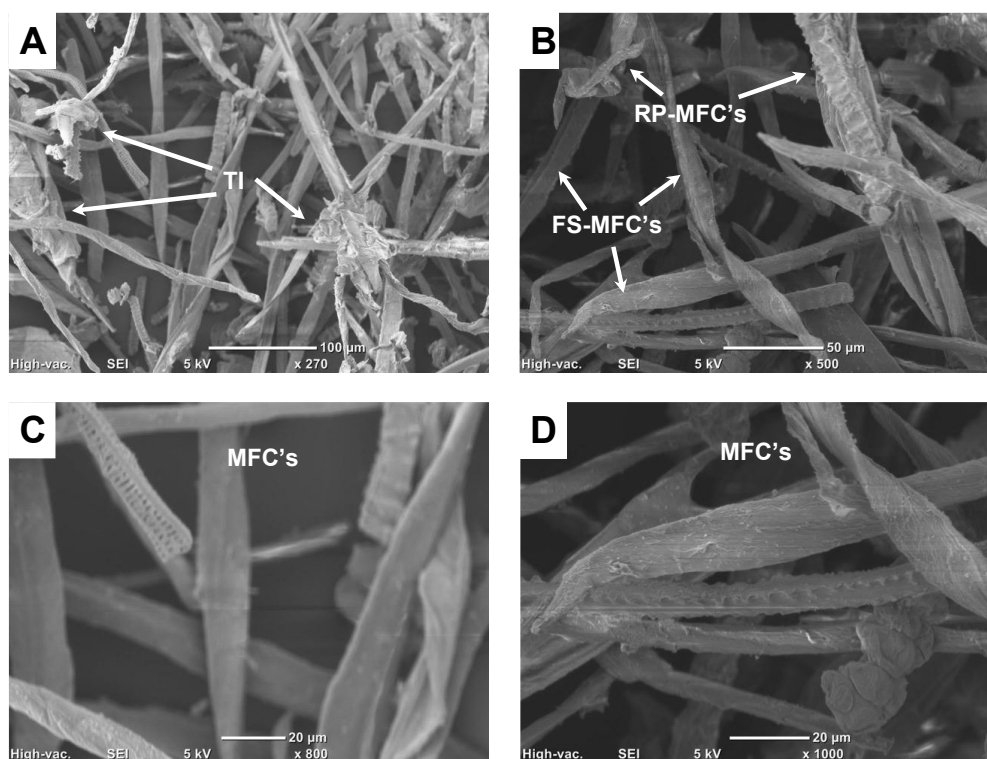


Figura 36. Micrografías de SEM de MW2 a 270, 500, 800 y 1000 aumentos (A, B, C y D).

7.5 Resultados experimentales de las variables de respuesta.

7.5.1 Permeabilidad al vapor de agua

En la Tabla 7 se presentan los valores obtenidos para el ajuste del modelo sugerido para la permeabilidad al vapor de agua de las películas de almidón-Alcohol polivinílico reforzadas con microcelulosa.

Como se puede apreciar en la tabla los valores de R^2 y p fueron los más altos para el modelo cuadrático y por ello es el modelo "sugerido" según las estadísticas del resumen. La Figura 37 muestra la gráfica de superficie de respuesta para el efecto de los distintos factores sobre la permeabilidad al vapor de agua.

Los valores de permeabilidad al vapor de agua (P_{va}) para los tratamientos se encontró en un rango de los 7.43×10^{-11} a los 1.46×10^{-10} g/m s Pa. Estos valores

son parecidos a los obtenidos por otros autores para películas de almidón y alcohol polivinílico (Patil et al., 2021).

Tabla 7. Datos obtenidos para el ajuste del modelo.

| Modelo estadístico | | | | |
|---------------------------|-----------|----------------|----------------------|-----------------------------------|
| Modelo | DS | Valor p | R² | R² Ajustada |
| Lineal | 3.42E-11 | 0.0275 | 0.2933 | 0.1302 |
| 2FI | 2.70E-11 | 0.0564 | 0.6607 | 0.4571 |
| Cuadrático | 1.75E-11 | 0.2068 | 0.9006 | 0.7728 |
| Cubico | 1.38E-11 | | 0.9646 | 0.8586 |

Esta propiedad se ve afectada por el contenido de alcohol polivinílico (PVA), la concentración de microfibras de celulosa (MFC) y el porcentaje de glicerol empleados en las distintas formulaciones, tal y como se aprecia en las gráficas de superficie de la Figura 37.

Como se puede apreciar en la gráfica de superficie a concentraciones bajas de las microfibras y de alcohol polivinílico, los valores de Pva disminuyen (7.43×10^{-11}), esta disminución en los valores de Pva de las películas que contienen MFC se puede atribuir a la interacción química entre los puentes de hidrogeno de la celulosa y los grupos hidrofílicos de la matriz almidón-glicerol descrita anteriormente (Freitas et al., 2021). Adicionalmente la mejora de la hidrofobicidad de las películas por la incorporación de MFC ayuda a bloquear la difusión de vapor de agua. A medida que hay un incremento en la concentración de MFC la Pva de las películas, sus valores de Pva fueron mayores (1.46×10^{-10}), lo cual puede explicarse debido a que un aumento en la concentración de microfibras generalmente produce aglomeraciones lo cual explica el aumento en la Pva. Estos resultados son congruentes con lo reportado por Liu et al. (2017), quienes observaron que al incrementar la concentración de microcelulosa, la permeabilidad al vapor de agua aumentaba debido a la aglomeración de las microfibras en altas concentraciones.

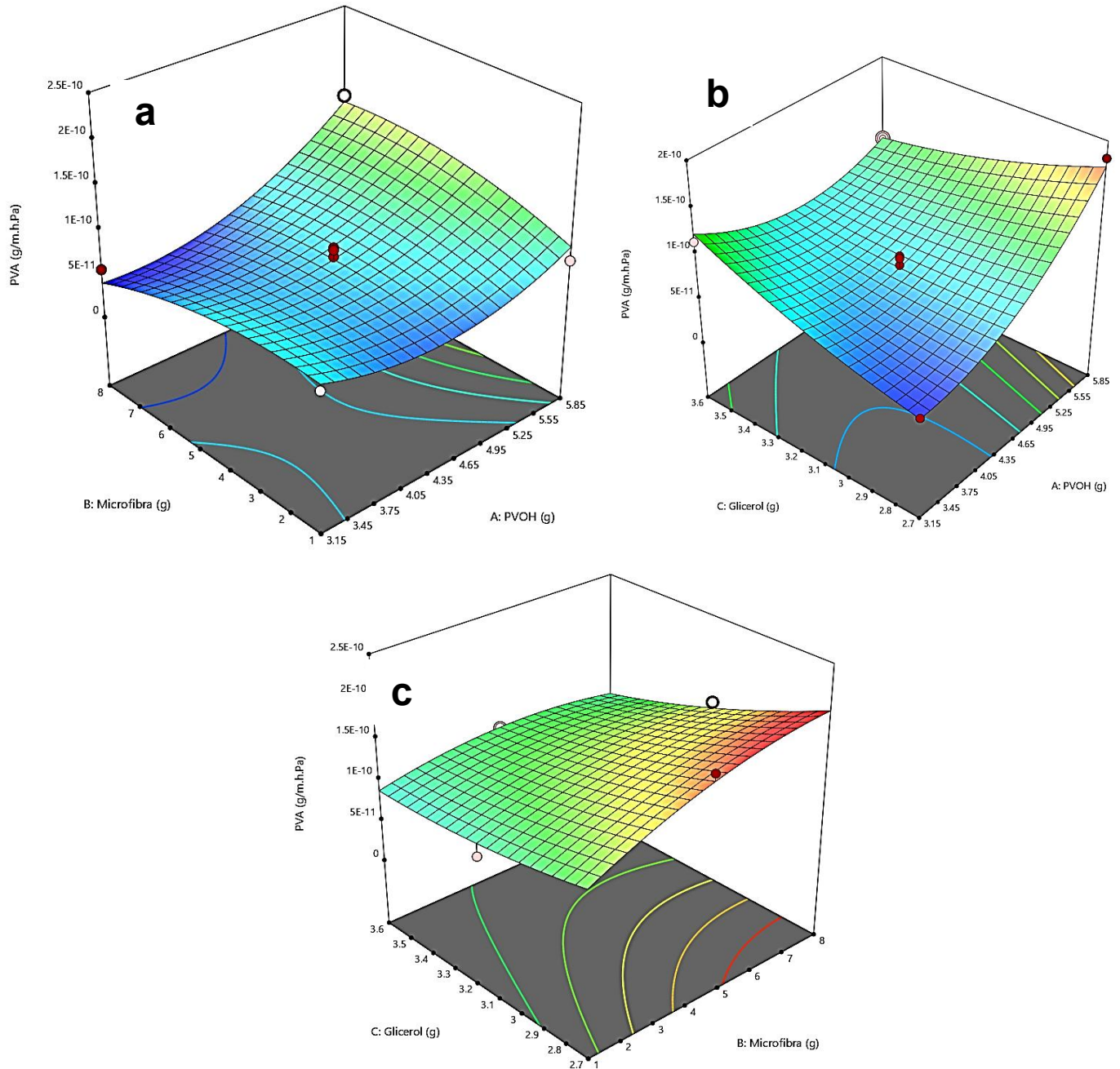


Figura 37. Graficas de superficie de respuesta y el efecto de los factores sobre la permeabilidad al vapor de agua a) PVOH-MF, b) Glicerol-PVOH y c) Glicerol-Microfibras.

Otros factores que pueden afectar la Pva son la orientación del material de carga, la adhesión a la matriz, la cristalinidad, la movilidad de las cadenas poliméricas, el tamaño de partícula y el grado de pureza. En la Figura 37b se puede apreciar que la combinación de bajas concentraciones de glicerol (Gli) y de alcohol polivinílico (PVA) provoca que los valores de Pva sean menores, sin embargo, un incremento en estos dos factores se traduce en la presencia de un mayor número de grupos hidroxilo libres, lo que mejora la interacción con el agua, favoreciendo la transmisión de vapor de agua a través de la película, lo cual pone en evidencia el efecto sinérgico de estos compuestos sobre las propiedades de barrera de las películas (Sen & Das, 2017). Esto concuerda con lo reportado en otras investigaciones que han demostrado la dependencia de la Pva con respecto a los grupos hidroxilo (Kumar et al., 2021a). Por su parte Mallick et al. (2020), observaron que la Pva, para películas de almidón con alcohol polivinílico y cascarilla de arroz presentó un aumento de 7.445×10^{-10} a $9.760 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ cuando la concentración de glicerol se incrementó del 10 al 40%. Este incremento se puede explicar debido a la afinidad del glicerol por el agua, aunado al efecto plastificante de este compuesto, lo cual genera un aumento en la movilidad molecular de la matriz polimérica: Como resultado, la estructura de la película se vuelve más porosa, favoreciendo la permeabilidad del agua, algunos autores han reportado que existe una correlación entre el contenido de glicerol y la permeabilidad al vapor de agua (Cazón et al., 2020a; García et al., 2011).

7.6 Propiedades mecánicas

7.6.1 Módulo de Young

En la Tabla 8 se presentan los valores obtenidos para el ajuste del modelo sugerido para el módulo de Young de las películas de almidón-Alcohol polivinílico reforzadas con microcelulosa.

Tabla 8. Datos obtenidos para el ajuste del modelo.

| Modelo estadístico | | | | |
|--------------------|--------|---------|----------------|----------------------------|
| Modelo | DS | Valor p | R ² | R ² Ajustada |
| Linear | 0.1388 | 0.0139 | 0.4546 | 0.3287 |
| 2FI | 0.1008 | 0.0396 | 0.7789 | 0.6463 |
| Cuadrático | 0.0775 | 0.0753 | 0.9084 | 0.7906 |
| Cubico | 0.0468 | | 0.9809 | 0.9238 |

Como se puede apreciar en la tabla, los valores de R² y p fueron los más altos para el modelo cuadrático y por ello es el modelo "sugerido" según las estadísticas del resumen. La Figura 38 muestra la gráfica de superficie de respuesta sobre el efecto de los distintos factores para el módulo de Young.

El módulo de Young para los tratamientos se encontró en el intervalo de 0.268 MPa a los 0.494 MPa, Los valores bajos de este parámetro indican que las películas presentan alta elasticidad y baja rigidez. Por otra parte, valores altos del módulo de Young indican una rigidez optima.

Como se aprecia en la Figura 38, el aumento en la concentración de microfibras de celulosa incrementa el módulo de Young, este aumento se debe a la formación de una estructura en red producida por la interacción entre la matriz polimérica y las microfibras de celulosa, produciéndose una transferencia de esfuerzos entre la matriz y las microfibras de celulosa (Sreekumar et al., 2019). Este efecto sobre TS también fue reportado por Sajid et al. (2021b), quienes observaron un aumento en los valores del módulo de Yong en películas del almidón reforzadas con microfibras de celulosa aisladas a partir de desechos de palma Washingtonia, los autores asocian la mejora en el módulo de Yong a la dispersión homogénea de las MFC.

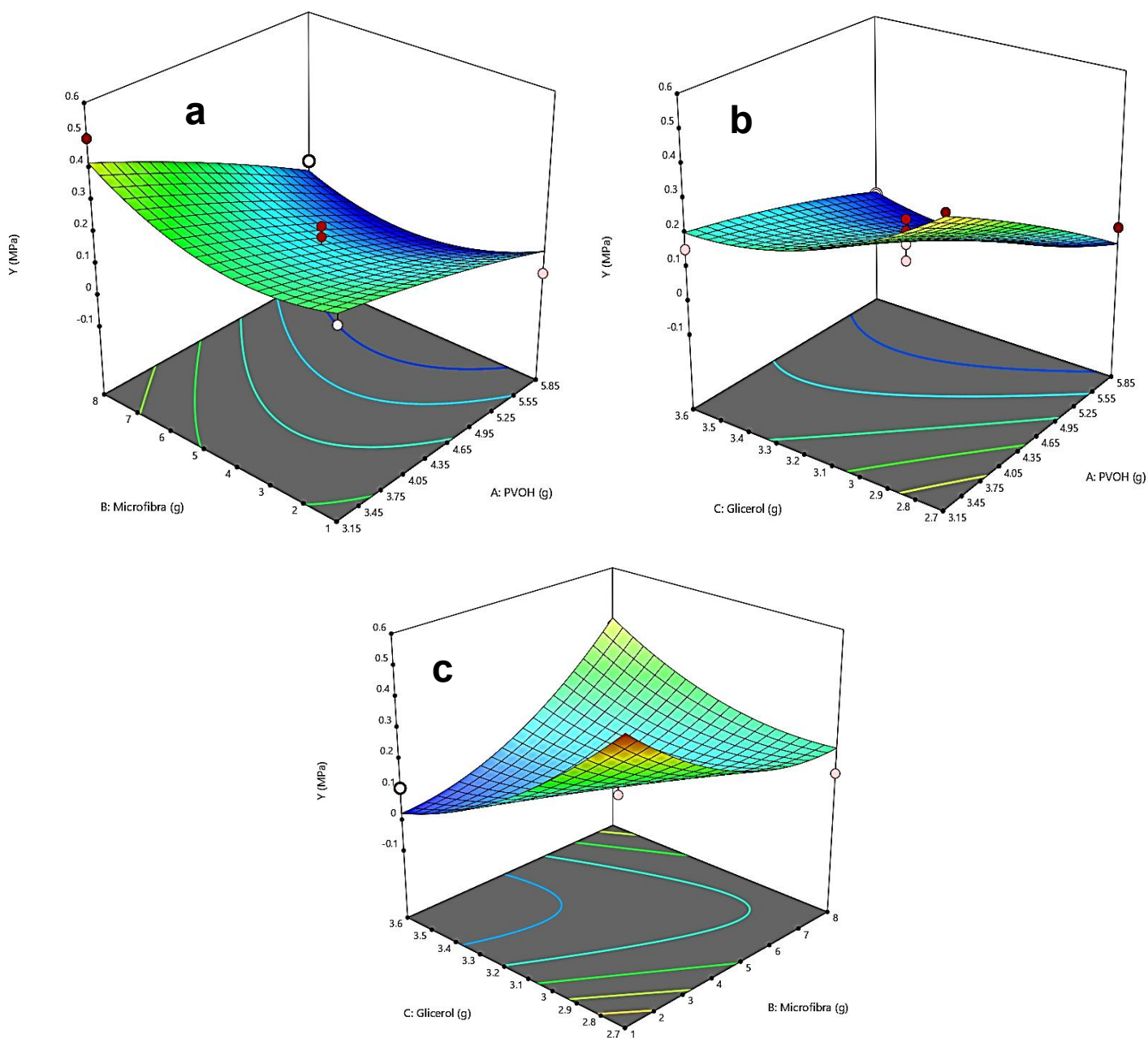


Figura 38. Graficas de superficie de respuesta del efecto de los factores sobre el módulo de Young
a) PVOH-MF, b) Glicerol-PVOH y c) Glicerol-Microfibras.

Por otra parte, en la Figura 38b se puede observar que el módulo de Young disminuye a medida que existe un aumento en el contenido de alcohol polivinílico (PVOH), dicha tendencia es consistente a lo reportado por Lim et al. (2021).

El efecto del contenido de glicerol sobre el módulo de Young se aprecia en la Figura 38c, un aumento de la concentración del plastificante reduce el módulo de Young, lo cual se puede explicar debido el efecto plastificante que ejerce el glicerol sobre la estructura del almidón. La interacción del glicerol con las cadenas de almidón promueve la formación de enlaces de hidrogeno entre las moléculas, lo cual debilita la atracción intramolecular dentro de la matriz, esto explica una disminución en los valores del módulo de Young (Ibrahim et al., 2019).

7.6.2 Esfuerzo a la tensión

En la Tabla 9 se presentan los valores obtenidos para el ajuste del modelo sugerido para el esfuerzo a la tensión de las películas de almidón-Alcohol polivinílico reforzadas con microcelulosa.

Tabla 9. Datos obtenidos para el ajuste del modelo.

| Modelo estadístico | | | | |
|--------------------|---------------|---------------|----------------|----------------------------|
| Modelo | DS | Valor p | R ² | R ² Ajustada |
| Linear | 0.0289 | 0.081 | 0.4348 | 0.3044 |
| 2FI | 0.0262 | 0.1002 | 0.6432 | 0.4291 |
| Cuadrático | 0.0195 | 0.2196 | 0.8614 | 0.6832 |
| Cúbico | 0.0156 | | 0.9491 | 0.7964 |

Como se puede apreciar en la tabla, los valores de R² y p fueron los más altos para el modelo cuadrático y por ello es el modelo "sugerido" según las estadísticas del resumen. La Figura 39 muestra la gráfica de superficie de respuesta del efecto de los distintos factores sobre el esfuerzo a la tensión.

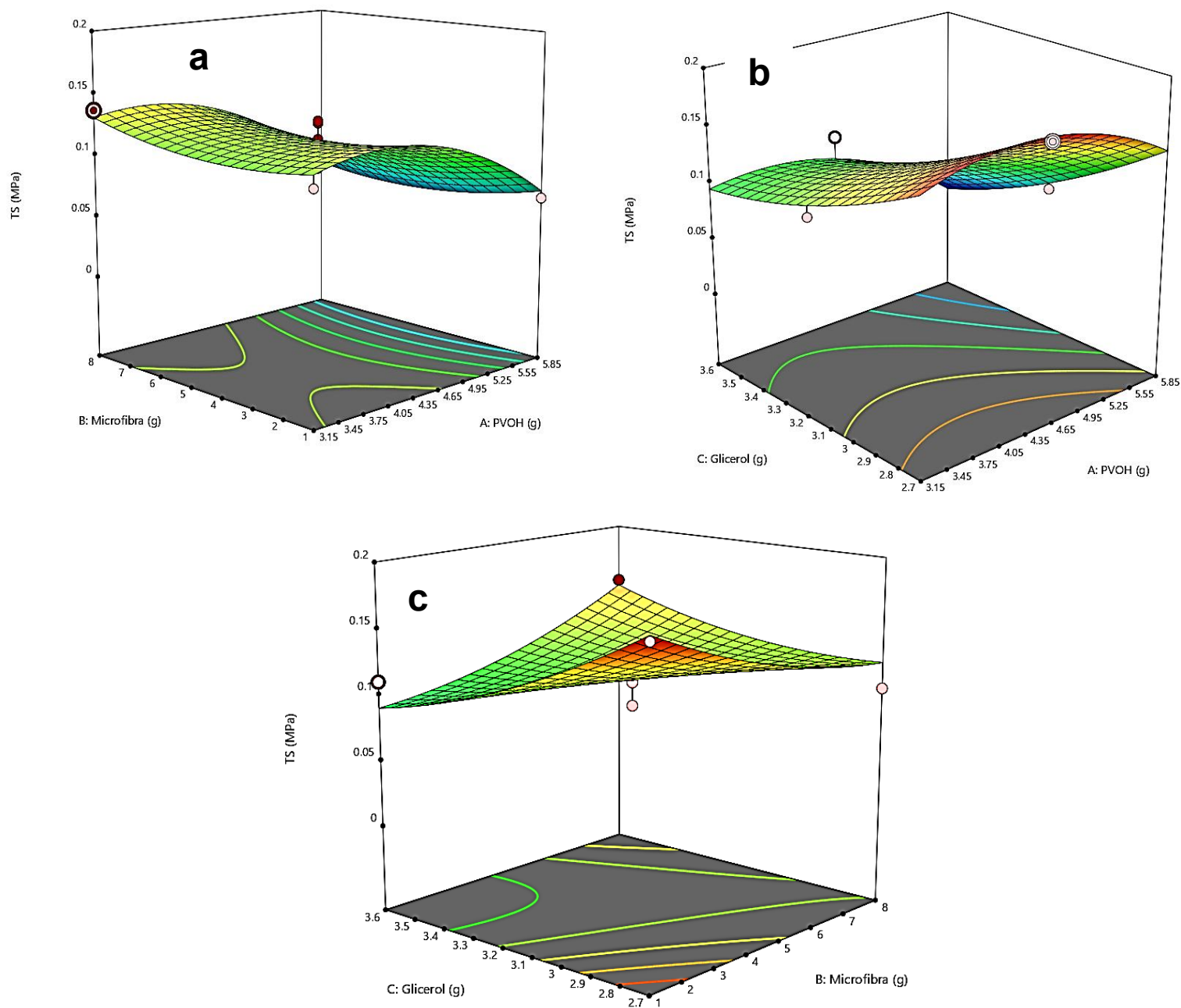


Figura 39. Graficas de superficie de respuesta y el efecto de los factores sobre el módulo de Young a) PVA-MF, b) Glicerol-PVA y c) Glicerol-Microfibras.

El esfuerzo a la tensión (TS) se define como la fuerza que un material puede soportar antes de fracturarse, para los tratamientos se encontró en un rango de 0.063 MPa a los 0.136 MPa.

En la Figura 39a, se puede ver que el esfuerzo a la tensión aumento al incrementar la concentración de MFC, lo que sugiere que existe una distribución uniforme y buena compatibilidad, debido a los enlaces interfaciales generados entre la matriz del almidón y la MFC. Este incremento en los valores de TS coincide con lo reportado por Begum et al. (2019), quienes observaron que un aumento en la concentración de MFC en las películas de almidón promueve mejoras en los valores de TS. En un estudio realizado por Cheng et al. (2019), se observó que las películas reforzadas con MFC presentaron mejoras en sus valores de TS en comparación con las películas de almidón puro, lo cual fue atribuido a la interacción almidón-celulosa, debido a los enlaces de puente de hidrogeno formados entre los grupos hidroxilo del almidón y de la celulosa.

Sin embargo, a concentraciones altas de MFC, este parámetro se vio afectado mostrando una disminución, esto ocurrió debido a un descenso en la compatibilidad entre el almidón y las fibras, debido a la aglomeración del material de refuerzo (Othman et al., 2019a). Esta aglomeración resulto en la formación de puntos débiles en las películas. La reducción de TS también se debe a la cantidad excesiva de microfibras que llevo un aumento en la interacción intermolecular entre las MFC, lo que podría generar una competencia con la interacción entre el material de refuerzo y la matriz de almidón (Lani et al., 2014).

En la Figura 39c, se puede apreciar un aumento en los valores de TS de las películas cuando se disminuye la concentración del glicerol y se aumenta la cantidad de PVOH. Este comportamiento es similar al observado por Tian et al. (2017), quienes reportan que los valores de TS en peliculas de almidón/PVA aumentan al incrementar el contenido de PVA y tras la disminución del glicerol. Este incremento se puede atribuir al gran número de grupos OH presentes en la estructura del PVA, lo que favorece una excelente compatibilidad entre el almidón y el PVA (Dey-Sadhu et al., 2014).

En la literatura se han reportado distintos trabajos que han demostrado que existe un incremento en TS de las películas al disminuir la cantidad del agente plastificante (Tarique et al., 2021).

7.6.3 Porcentaje de elongación

En la Tabla 10 se presentan los valores obtenidos para el ajuste del modelo sugerido para el esfuerzo a la tensión de las películas de almidón y de alcohol polivinílico reforzadas con microcelulosa.

Tabla 10. Datos obtenidos para el ajuste del modelo.

| Modelo estadístico | | | | | |
|--------------------|--------|---------|----------------|----------------------------|----------|
| Modelo | DS | Valor p | R ² | R ² Ajustada | |
| Linear | 91.15 | 0.8265 | 0.7005 | 0.6314 | Sugerido |
| 2FI | 100.9 | 0.6923 | 0.7177 | 0.5483 | |
| Cuadrático | 111.99 | 0.4959 | 0.7565 | 0.4435 | |
| Cúbico | 113.17 | | 0.8579 | 0.4318 | |

Como se puede apreciar en la tabla, los valores de R² y p fueron los más altos para el modelo lineal y por ello es el modelo "sugerido" según las estadísticas del resumen. La Figura 40 muestra la gráfica de superficie de respuesta sobre el efecto de los distintos factores para el porcentaje de elongación.

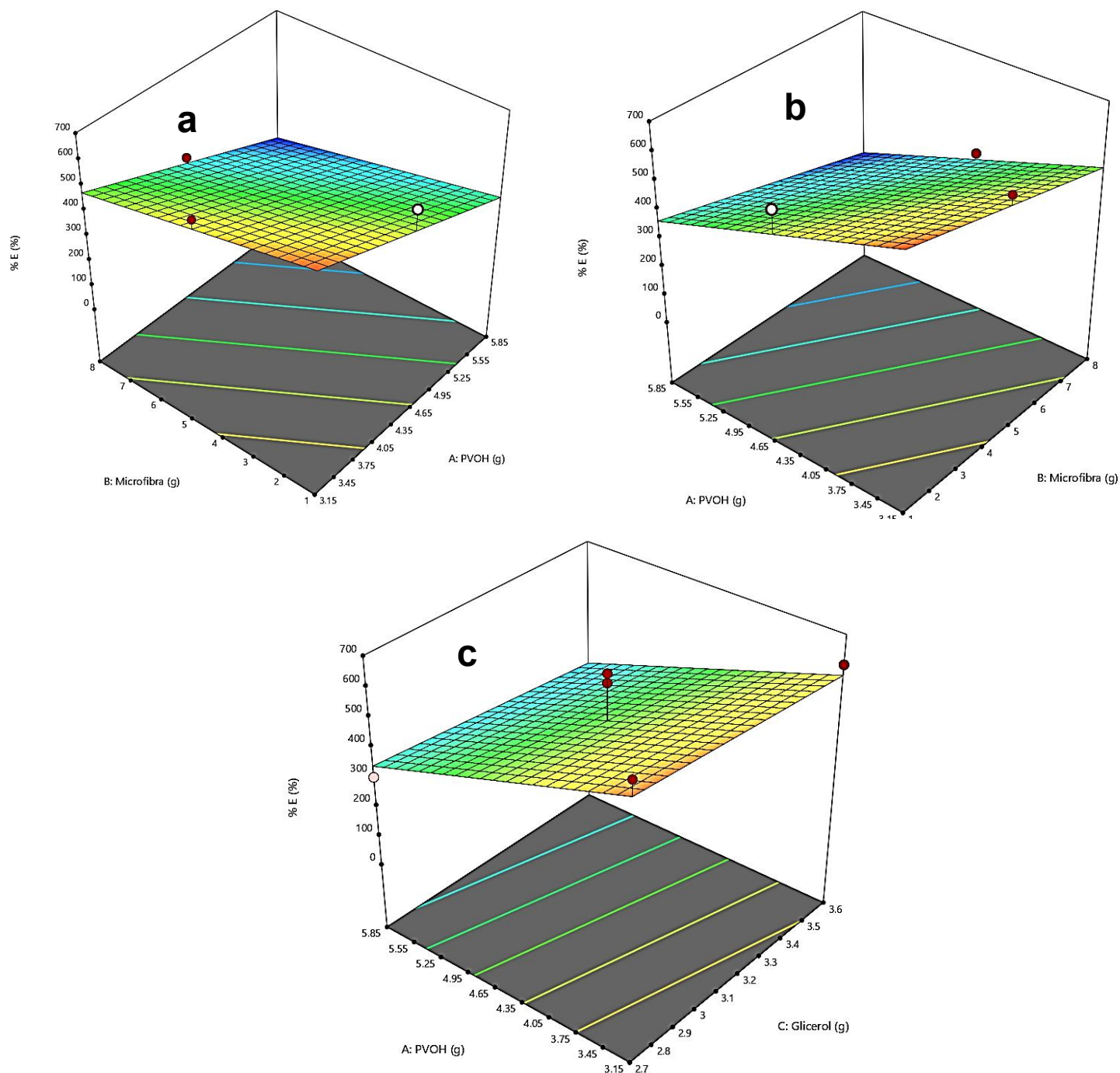


Figura 40. Graficas de superficie de respuesta sobre el efecto de los factores sobre el porcentaje de elongación (%E) a) PVA-MFC, b) Microfibras-PVA y c) Glicerol-PVA

Los valores del porcentaje de elongación (% E) observados para los tratamientos se encuentran en el rango de 174.40% al 688.82 %. Los valores mínimos obtenidos

en esta investigación son similares a los reportados para películas de almidón/PVA reforzadas con cascarilla de arroz (Mallick, Soni et al., 2020).

En la Figura 40a, se puede apreciar que un aumento en la cantidad de PVOH se traduce en la reducción del %E, esto se debe a que existe una débil unión entre el almidón y el PVOH. Este comportamiento fue similar a lo reportado por Mallick et al. (2019b), quienes explican que la reducción del PVOH tiene un efecto negativo en la elongación de las películas, lo cual asocian al efecto de endurecimiento del almidón.

En la Figura 40b, se puede apreciar que un aumento en la concentración, de 1 al 8% de MFC produce una disminución en los valores del %E, dicho efecto coincide por lo reportado por Zhou et al. (2021), dichos autores observaron que un incremento en la concentración del material de refuerzo promueve la aglomeración de este y se traduce en la formación de defectos en las películas, provocando la disminución del %E.

En la Figura 40c, se puede apreciar que un incremento en el contenido de glicerol promueve que las películas se vuelvan más flexibles, lo que se traduce en incrementos del %E, lo que indica que la elongación de la película es directamente proporcional al contenido de glicerol. Este efecto se puede atribuir al efecto plastificante del mismo, aumentando la movilidad molecular de las cadenas poliméricas (Pakistan et al., 2017). Estos resultados son similares a lo reportado por Mallick- Pal et al. (2020), los autores observaron un incremento en la elongación de las películas de almidón y alcohol polivinílico al aumentar la concentración de glicerol en la formulación. Este efecto en la elongación se debe a que los plastificantes causan una reducción de las fuerzas intermoleculares que existen entre la amilosa y la amilopectina, reemplazándolas con enlaces de puentes de hidrogeno. Generando una mayor flexibilidad y una reducción de la resistencia a la tracción.

7.7 Optimización

Se realizó una optimización numérica de las variables de respuesta para determinar las mejores condiciones que permitieran obtener películas con las mejores propiedades mecánicas y de barrera, para ello se consideraron los siguientes criterios de optimización: permeabilidad al vapor mínima, módulo de Young, % de elongación y esfuerzo a la tensión máximos. La Tabla 11 muestra los criterios y los límites empleados para la optimización numérica.

Tabla 11. Criterios y límites para la optimización numérica.

| Criterios y límites | | | | | | | |
|---------------------|-------|-------|----------|----------|-----------|---------|--------|
| Nombre | PVOH | MFC | Glicerol | PVA | Y | %E | Ts |
| Objetivo | Rango | Rango | Rango | Mínimo | Máximo | Máximo | Máximo |
| Límite inferior | 3.15 | 1 | 2.7 | 4.61E-11 | 0.0250667 | 174.407 | 0.0295 |
| Límite superior | 5.85 | 8 | 3.6 | 1.82E-10 | 0.570517 | 688.823 | 0.1751 |
| Importancia | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Peso | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

Y: módulo de Young, TS: esfuerzo a la tensión, % E: porcentaje de elongación, PVA: permeabilidad al vapor de agua

En la Figura 41 se muestra la gráfica de barras de cada una de las variables de respuesta.

De acuerdo con el proceso de optimización, las mejores condiciones fueron las siguientes (Tabla 12)

Tabla 12. Condiciones óptimas.

| PVOH | MFC | Glicerol |
|-------|-----|----------|
| 3.555 | 1 | 2.7 |
| 3.15 | 8 | 3.594 |

7.8 Deseabilidad

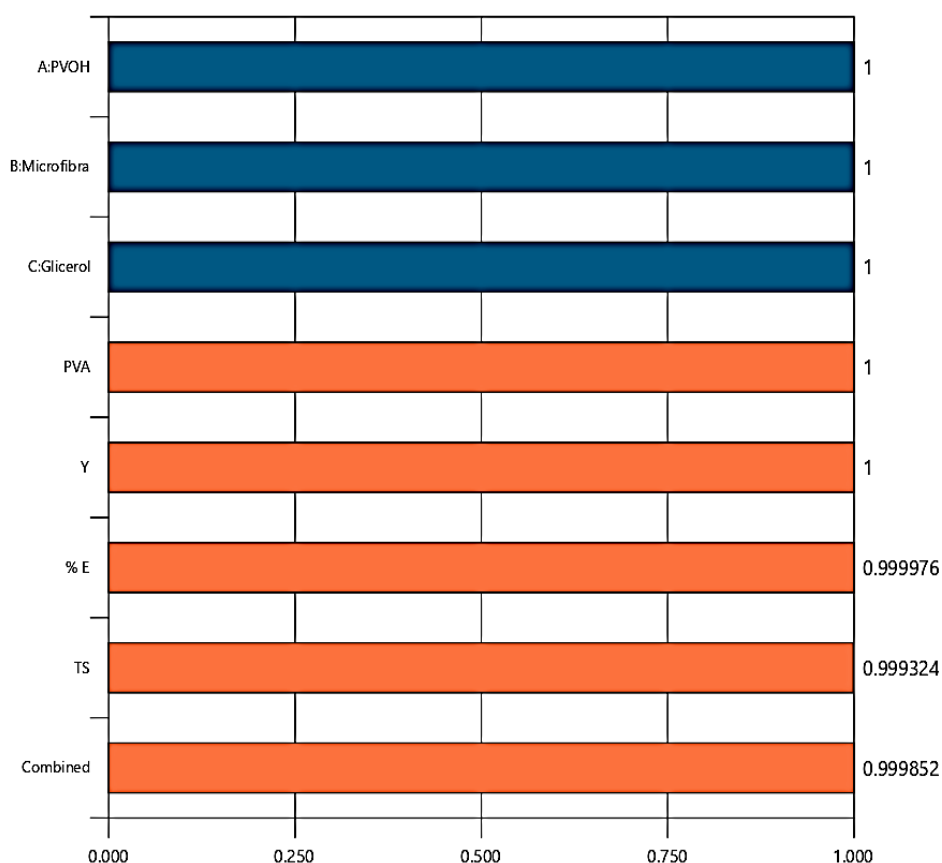


Figura 41. Deseabilidad global de los factores de estudio y variables de respuesta analizadas durante la optimización.

7.9 Validación del modelo.

La idoneidad del modelo planteado en el presente trabajo se verificó utilizando las condiciones óptimas anteriormente descritas. Una vez realizados los experimentos por triplicado, se obtuvieron los valores experimentales promedio, posteriormente se compararon con los valores predichos.

Para validar la adecuación de los resultados al modelo se llevó a cabo un análisis de varianza (ANOVA) de una sola vía, seguido de una prueba de Scheffé, empleando el programa STATISTICA versión 7. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 13.

Tabla 13. Comparación de valores predichos y experimentales.

| | Y | TS | % E | Pva |
|--------------------------|---|-----------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| Valores predichos | 0.144 ± 0.078 _{ab} | 0.113 ± 0.019 _{ab} | 455.960 ± 91.145 _{ab} | 7.41E-11 ± 1.75E-11 _{ab} |
| T1-OPTIMO | ¹ 0.283 ± ² 0.0878 _{ab} | 0.156 ± 0.011 _c | 545.936 ± 206.791 _b | 8.05E-11 ± 1.111E-11 _a |
| T2-OPTIMO | 0.221 ± 0.075 _a | 0.134 ± 0.018 _b | 445.685 ± 95.657 _{ab} | 6.16E-11 ± 5.889E-11 _{ab} |
| T3-OPTIMO | 0.376 ± 0.097 _b | 0.112 ± 0.004 _a | 303.449 ± 89.352 _a | 1.32E-10 ± 7.958E-12 _b |

¹Promedio de 15 repeticiones, ± Desviación estándar, a, b, c, Valores con letras minúsculas diferentes en la misma columna expresan diferencia estadísticamente significativa ($p < 0.05$), Y: módulo de Young, TS: esfuerzo a la tensión, % E: porcentaje de elongación, Pva: permeabilidad al vapor de agua

Con base a los resultados obtenidos del análisis estadístico se observó que no existe diferencia significativa ($p \leq 0.05$) entre los valores predichos y los experimentales, por lo tanto, el modelo empleado para la elaboración de películas demostró tener un ajuste correcto, cuya aplicación permitirá obtener películas de almidón reforzadas con microfibras de celulosa con las mejores propiedades mecánicas y de permeabilidad al vapor de agua.

7.10 Caracterización estructural de las películas reforzadas con MFC

7.10.1 FTIR

Las interacciones intermoleculares entre el almidón, el PVOH y las MFC fueron estudiadas en el intervalo de 4000-500 cm^{-1} . La Figura 42 corresponde al espectro FTIR de las películas de almidón puro Al y a los 2 tratamientos óptimos, T1-Al-PVA-MFC-1% y T34 Al-PVA-MFC-8%.

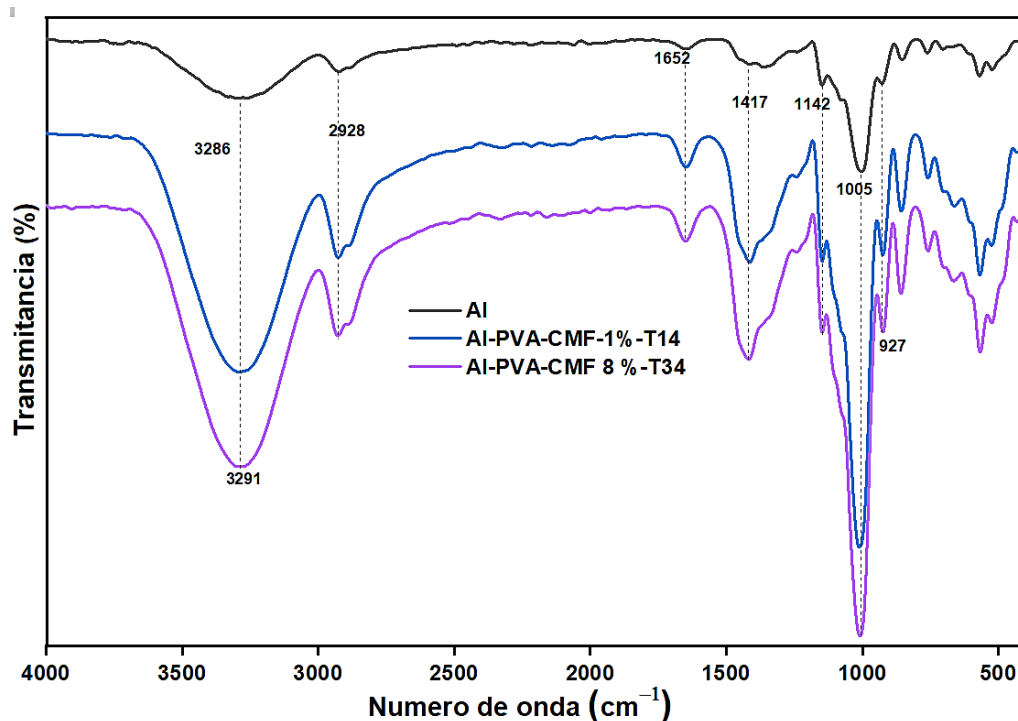


Figura 42. Espectros FTIR de la película de almidón y de las películas reforzadas de almidón/PVA/MFC al 1% y almidón/PVA/MFC al 8%.

El espectro FTIR de la película de almidón puro muestra un pico a los 3286 cm^{-1} , debido a la vibración de estiramiento de los grupos OH. Los picos a los 2928 cm^{-1} y 1417 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento y flexión del CH_2 y del CH del grupo alcano, respectivamente (Patil et al., 2021b). El pico a los 1650 cm^{-1} es debido a la flexión de los grupos OH del agua, lo que indica la naturaleza higroscópica del almidón. El pico a los 1240 cm^{-1} es característico de la flexión C-OH. Por otra parte, los picos a 1142 y 1005 cm^{-1} fueron atribuidos a la vibración C-O y C-C, así como al estiramiento C-O-C de las unidades de glucosa presentes en el almidón (Ferreira-Villadiego et al., 2018).

Cuando 2 polímeros se mezclan, las interacciones químicas entre ambos promueven cambios en sus espectros característicos. Las películas reforzadas con MFC presentan un incremento en la banda a los 3288 cm^{-1} , este incremento en las películas reforzadas, se puede asociar a la presencia de fuertes interacciones por

puentes de hidrogeno entre la matriz de almidón y el PVA, resultados similares han sido reportados por Kumar et al. (2021b).

Como se puede observar, las películas reforzadas con MFC presentaron un desplazamiento en la posición de las bandas a los 3291 cm^{-1} , dicho cambio se debe a las interacciones entre la matriz y el material de refuerzo, tal y como lo reportan otros autores(Tavares et al., 2020; Ibrahim et al., 2019b)

Adicionalmente, se aprecia un incremento en la banda a los 2928 cm^{-1} asociada a la presencia de un mayor número de enlaces C-H, propios de la cadena de celulosa (El-Halal et al., 2017). Las películas reforzadas también presentaron bandas más intensas a los 1417 , las cuales son atribuidas a la flexión de los grupos CH_2 , esto se debe a la interacción entre los constituyentes, lo cual explica un aumento en las propiedades mecánicas de las películas tras la adición de la MFC (Tavares et al., 2020). Lo cual puede explicarse debido a que ambos poseen un gran número de grupos OH y C-O, permitiendo que formen redes de enlaces por puentes de hidrogeno, favoreciendo su compatibilidad y mejorando las propiedades de las películas.

7.11 Caracterización térmica

7.11.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico de las películas de almidón y de las películas Al/PVA/MFC 1%, así como Al/PVA/MFC 8% se pueden apreciar en la Figura 43, en la cual se representa la pérdida de peso en función de la temperatura.

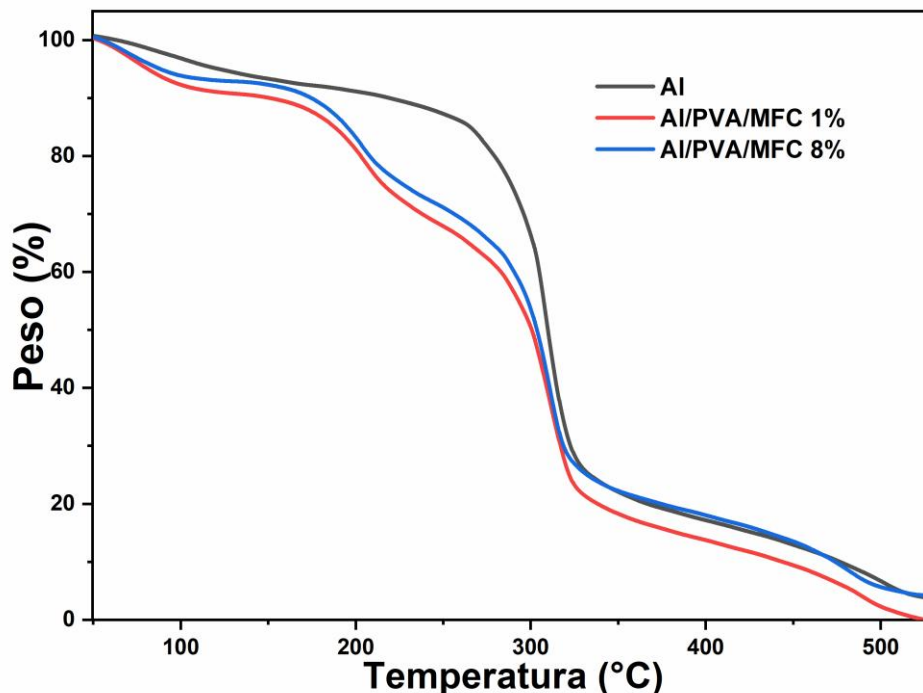


Figura 43. Curvas de TGA para la película control de almidón (Al) y para las películas reforzadas al 1 (Al/PVA/MFC 1%) y 8% de MFC (Al/PVA/MFC 8%).

De manera general, la muestra de almidón presenta 3 etapas principales. La primera etapa, en el intervalo de 60 a 120°C, se atribuye a la evaporación de agua y glicerol, la pérdida de peso en esta etapa fue del 4.95%, dichos resultados coinciden con lo reportado por Tavares et al. (2020b), quienes observaron un 5% de pérdida de peso en películas de almidón reforzadas con celulosa microcristalina. La segunda etapa, en el intervalo de 120 a 270 °C, está asociada a la evaporación del glicerol (Ilyas et al., 2019). La tercera etapa se observó entre los 267 hasta los 330 °C, está asociada a la despolimerización y a la degradación térmica del almidón y de las MFC (Basiak et al., 2018). Estos resultados concuerdan con otras investigaciones, donde se ha observado que la degradación de las películas de almidón reforzadas con celulosa microcristalina ocurre cerca de los 300 °C (Ibrahim et al., 2019b).

En cuanto a las películas de Al/PVA/MFC 1% y Al/PVA/MFC 8%, se observó una pérdida de peso entre los 70 y los 120 °C, debido a la pérdida de humedad de las

muestras (Syafri et al., 2019). La segunda etapa ocurrió entre los 150 y los 250 °C, la cual fue atribuida principalmente a la descomposición del PVA (Zhou et al., 2021b; Cazón et al., 2020). La tercera etapa se puede apreciar entre los 270 y 335 °C, dicha etapa está asociada a la degradación térmica de la celulosa y del almidón, mediante mecanismos de despolimerización y de descomposición de las unidades glucosídicas. Lo cual es congruente con lo reportado por Tavares et al. (2020b), quienes demostraron que la degradación de las películas de almidón reforzadas con MCC presentan temperaturas de degradación entre los 250 y los 350 °C.

Los resultados demuestran que la adición de MFC promueve un desplazamiento en la temperatura de degradación de las películas reforzadas con MFC en comparación con la película de almidón, esto es el resultado de la buena compatibilidad entre los constituyentes de las películas reforzadas, este comportamiento es similar a lo reportado por otros autores (Khalid Hossain et al., 2023; García-Ramón et al., 2021).

Con respecto a la curva de la primera derivada (Figura 44), las películas de almidón presentan un primer evento por debajo de los 100 °C, el cual está asociado a la evaporación de agua. La segunda pérdida de peso se presentó entre los 148 y 250 °C, la cual está asociada a la degradación del PVA, estos resultados son similares a los reportados por en investigaciones previas (Cazón et al., 2020b), los autores refieren que la mayoría de plastificantes comienzan a evaporarse a partir de los 150 °C. Por otra parte, se puede apreciar que la mayor pérdida de peso ocurrió entre 244 y 353 °C, con una temperatura máxima de descomposición a los 308 °C, la cual corresponde a la degradación de la amilosa y de la amilopectina del almidón.

En cuanto a las películas reforzadas Al/PVA/MFC 1% y Al/PVA/MFC 8%, se puede apreciar un primer pico entre los 51 y 93 °C, el cual se puede atribuir a la evaporación del agua presente en las películas. El segundo pico (204 °C) corresponde a la degradación de PVA. Adicionalmente, las máximas de degradación de las películas Al/PVA/MFC 1% y Al/PVA/MFC 8% se observaron a los 311 y 310 °C, respectivamente.

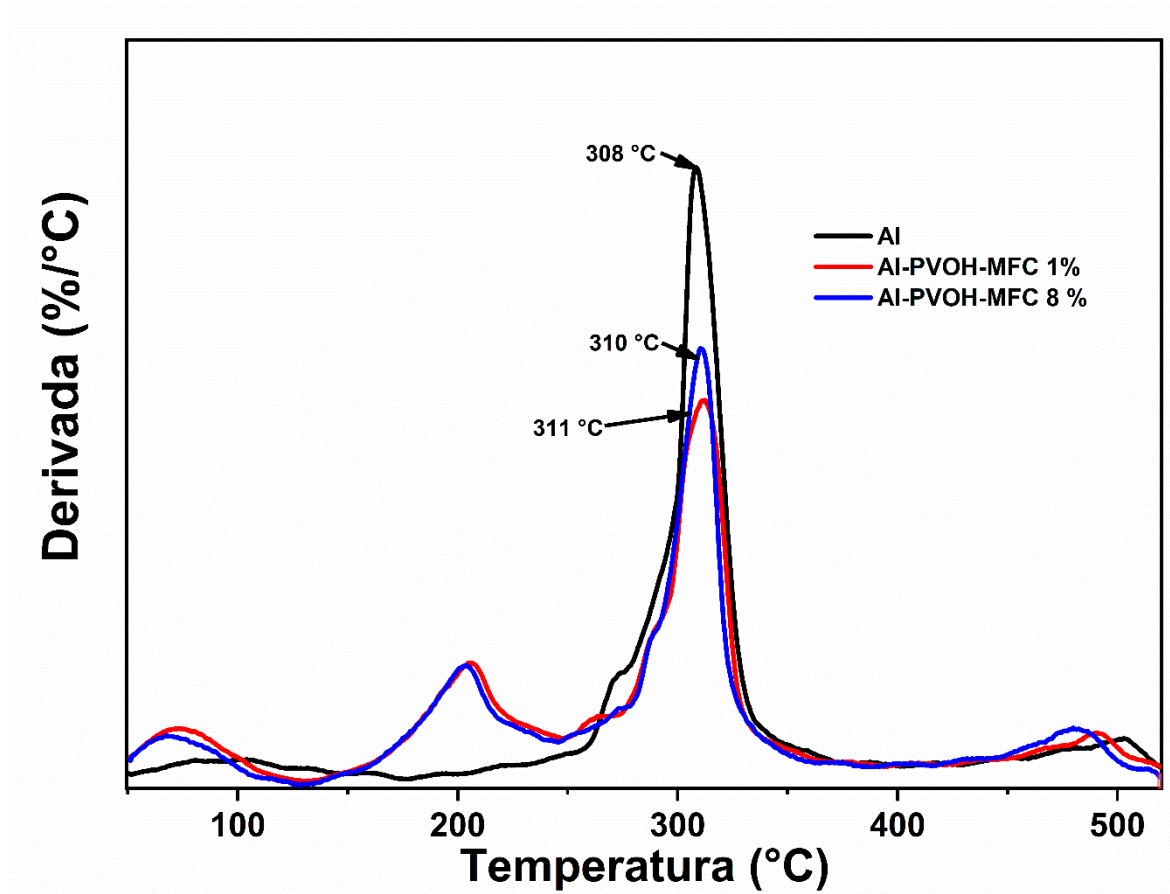


Figura 44. Grafica de la derivada de la pérdida de peso para las películas de almidón (Al), Al/PVA/MFC 1% y Al/PVA/MFC 8%.

Esta pequeña diferencia permite establecer que a la concentración del 1%, la MFC se dispersa de manera uniforme en la matriz de Al/PVA. Cabe mencionar que esta variación de la temperatura de degradación de las películas reforzadas con MFC coincide con lo observado por Sreekumar et al. (2019c), dichos autores concluyeron que las películas reforzadas con el 1% de celulosa microcristalina (MCC) extraída a partir de huesos de aceituna, presentaban mayor temperatura de degradación (332 °C) en comparación con aquellas a las que se les agregaron concentraciones de MCC del 3% (326 °C). De acuerdo a investigaciones previas, el desplazamiento en la temperatura de degradación puede deberse a que a bajas concentraciones de MFC, ocurre una dispersión homogénea del material de refuerzo, lo que permite la

formación de interacciones por puentes de hidrogeno entre los componentes de la matriz y las MFC. Dichas interacciones contribuyen a una restricción de la movilidad de las cadenas, lo cual promueve incrementos en la temperatura de degradación de las películas reforzadas con MFC Sreekumar et al. (2019b). Este incremento en la temperatura de degradación coincide con lo reportado por Ibrahim et al. (2019d).

7.12 Caracterización morfológica

7.12.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 45, se presentan las imágenes a 500 aumentos, obtenidas por SEM de las películas control Al/PVA.

Como se puede apreciar estas presentan una superficie uniforme relativamente lisa con la presencia de algunas partículas de almidón no disueltas (pequeñas manchas blancas), dichas observaciones coinciden con lo reportado en estudios previos(Cabrera Canales et al., 2022, Ibrahim et al., 2019a).

En la Figura 46, se presentan las micrografías de las películas reforzadas y sus vistas transversales (B-D) para las películas reforzadas con MFC al 1 y 8%, respectivamente.

Las imágenes permiten apreciar que tras la adición de MFC, las películas reforzadas presentaron una superficie homogénea, esto debido a la compatibilidad entre el material de refuerzo y los componentes de las películas (Ibrahim et al., 2019e). En las películas la homogeneidad está asociada con su consistencia estructural (Edhirej et al., 2017).

Kumar et al. (2021c), observaron que la superficie de las películas formuladas con alcohol polivinílico y almidón no presento cambio tras la adición del 15% de extractos de piña, de acuerdo con estos autores, esto se debe a la buena interacción entre los extractos con la matriz de alcohol polivinílico y almidón. Estas interacciones se pudieron evidenciar en los espectros de FTIR.

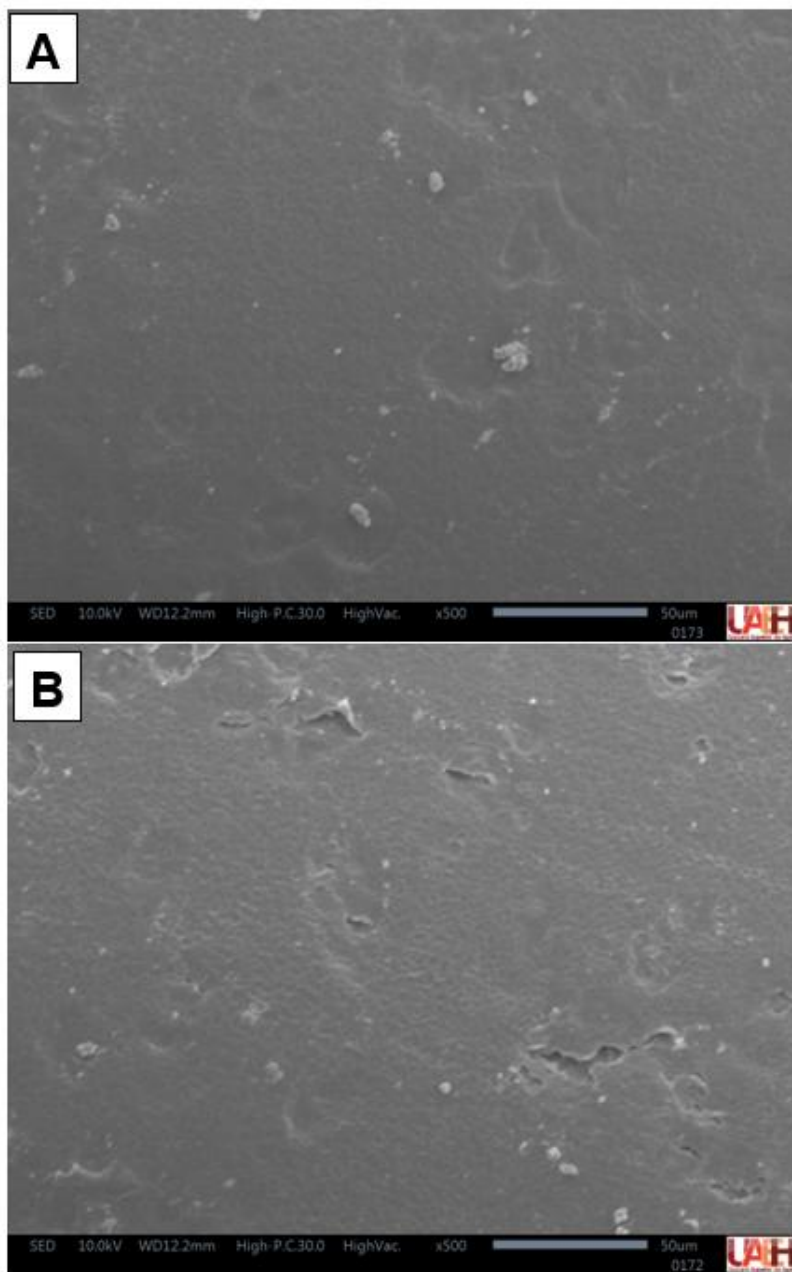


Figura 45. Micrografías SEM de películas control Al/PVA.

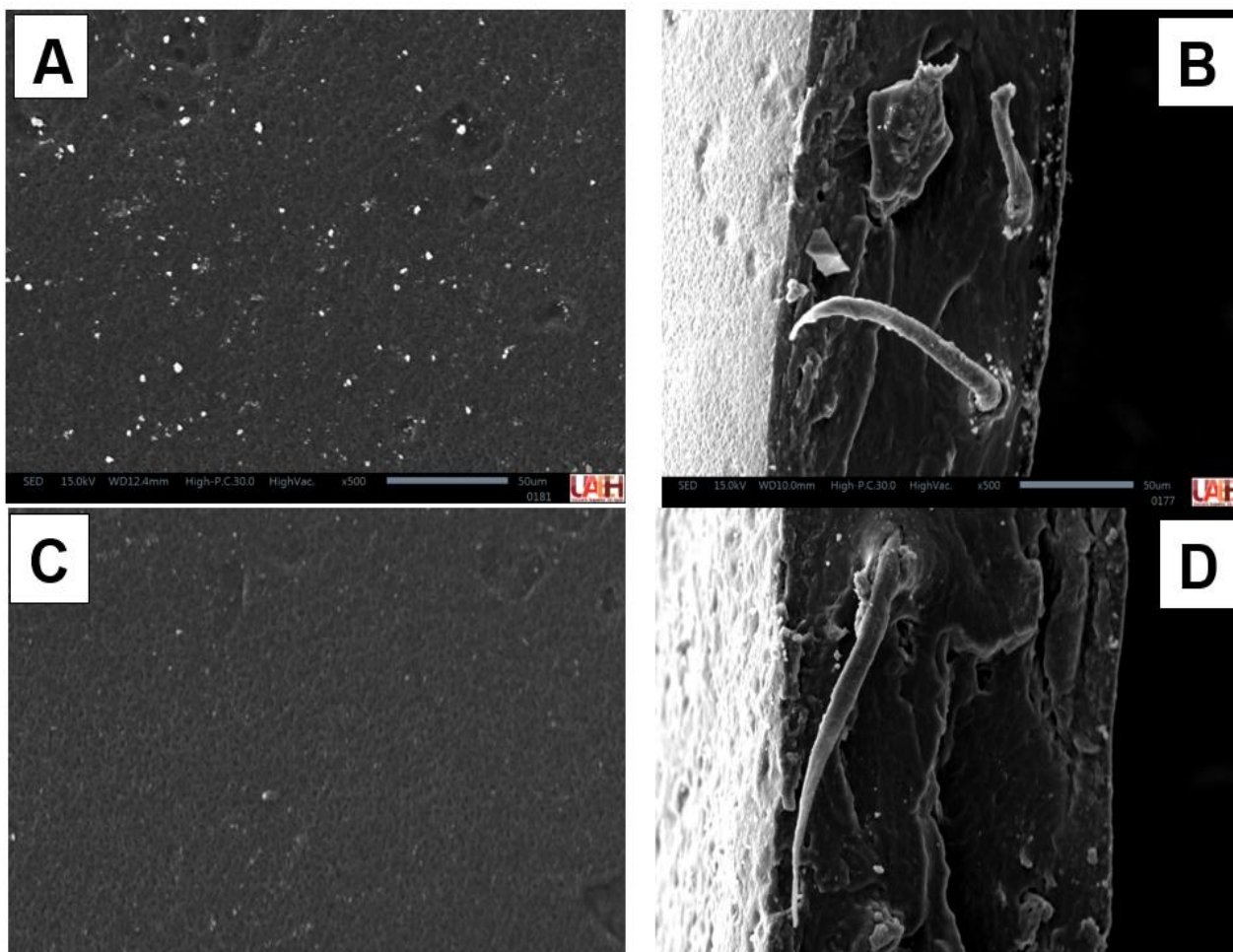


Figura 46. Micrografías SEM de las películas reforzadas con MFC (A y C) al 1 y 8%, corte transversal de las películas reforzadas con MFC al 1 y 8% (B y D), respectivamente.

En cuanto a las imágenes de la sección transversal (Figura 46b y 46d), se puede apreciar que las MFC se encuentran dispersas y embebidas en la matriz polimérica, sin la presencia de aglomerados

7.13 Propiedades mecánicas.

En la Tabla 14 se presentan las propiedades mecánicas de las películas bajo estudio. Tal y como se puede apreciar la película de almidón presenta un valor del módulo de Young de 0.911 Mpa. El %E de las películas de Al/PVA fue de 713%,

este valor es ligeramente menor a lo reportado por Lim et al. (2021c), este comportamiento se atribuye al efecto plastificante del glicerol, el cual puede debilitar las interacciones por puentes de hidrogeno entre el almidón y el PVA, aumentando la movilidad molecular entre las cadenas de los polímeros. Por otra parte, como se aprecia en la tabla las películas Al/PVA presentan un módulo de Young menor, en comparación con las películas de Al puro. Además, se puede apreciar un incremento en el valor de Y en las películas reforzadas a medida que la concentración de MFC aumentaba, la presencia de MFC permitió una mayor homogeneidad. De igual forma su pudo apreciar que las películas reforzadas eran más rígidas, algunos autores atribuyen el aumento en la rigidez a las interacciones que se presentan entre la amilopectina y la celulosa, mientras que otros lo asocian con la cristalinidad de la celulosa (Collazo-Bigliardi et al., 2019; Montero et al., 2017). Cabe mencionar que este valor está relacionado con la elasticidad, por lo que las películas con menor valor de Y presentan mayor elasticidad, tal y como se ha reportado en estudios previos.

Tabla 14. Valores promedio de las propiedades mecánicas (Modulo de Young, esfuerzo a la tensión y % de elongación de las peliculas de almidón, almidón/PVA y de las peliculas reforzadas de almidón/PVA/ MFC al 1 y 8 %.

| Película | Y (Mpa) | TS (Mpa) | % E (%) |
|----------------------|--------------|--------------|----------------|
| Almidón | 0.9112±0.071 | 0.1499±0.001 | 390.71±3.385 |
| Almidón/PVA | 0.1367±0.017 | 0.1463±0.007 | 713.37±105.894 |
| Almidón/PVA/MFC (1%) | 0.3494±0.031 | 0.1650±0.006 | 612.93±140.678 |
| Almidón/PVA/MFC (8%) | 0.37602±0.01 | 0.1145±0.01 | 402.43±0.95 |

La muestra Al/PVA/MFC 1% presentaron un aumento en TS, así como en %E, este comportamiento se atribuye a la cristalinidad de MCF, permitiendo mejorar las propiedades mecánicas de las peliculas. Los resultados permitieron observar que la adición de MFC al 1% promovió un incremento tanto en Y como en %E, este incremento se debe a la interacción entre la matriz y la MFC. Cabe mencionar que estas interacciones contribuyen a una mayor transferencia de estrés tal y como se

ha reportado en estudios previos (Ong et al., 2020; Kassab et al., 2020). Los resultados demuestran el efecto de refuerzo de la celulosa en la matriz polimérica.

Por otra parte, Los resultados muestran que existe una disminución en el valor de TS y %E para las películas con el 8% de MFC, en comparación con las películas de Al/PVA, lo cual puede atribuirse a una distribución no homogénea de las MFC y su capacidad para aglomerarse tal y como se ha reportado en estudios previos (Kassab et al., 2020).

Sreekumar et al. (2019c), observaron una disminución en los valores de TS y %E, cuando aumentaban la concentración de microcelulosa cristalina en películas de Al/PVA, lo cual se debía a la reducción de interacciones entre el material de refuerzo y la matriz polimérica causada por a la agregación de la MCC. La adición de MCC provocó una disminución en la ductilidad de las películas PVA/Al, lo cual explica la disminución en los valores de %E.

7.14 Permeabilidad al vapor de agua

La permeabilidad al vapor de agua (PVA) de las películas de almidón es considerado un factor limitante para su aplicación como materiales de embalaje. Este parámetro es de gran utilidad cuando se quiere conocer la capacidad de las películas para impedir o promover el intercambio de vapor de agua entre el producto y el medio ambiente, lo que permite definir el potencial de las películas para ser empleadas como material de embalaje o simplemente como materiales de recubrimiento.

Tal y como se aprecia en la Tabla 15, los valores de PVA de las películas reforzadas con MFC oscilan entre 6.16×10^{-10} y $1.32 \times 10^{-10} \text{ g m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$, tras la adición del 1 y 8% de MFC. Dichos valores reflejan la capacidad de MFC para interactuar con el PVA y el glicerol, promoviendo cambios en las propiedades de barrera. Estos cambios se deben a que existe una distribución homogénea del material de refuerzo, adicionalmente algunos autores explican que la incorporación de MFC cambian la densidad de las películas, provocando una disminución de la

permeabilidad, los resultados obtenidos se alinean a los reportados por Cazón et al. (2020a).

Tabla 15. Valores promedio de PVA para las películas de almidón, almidón/PVA y de las películas reforzadas de almidón/PVA/ MFC al 1 y 8%.

| Tratamiento | Pva ($\text{gm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$) |
|---------------------|---|
| Almidón | 6.48×10^{-11} |
| Almidón-PVA | 6.70×10^{-11} |
| Almidón-PVA-MF (1%) | 6.16×10^{-11} |
| Almidón-PVA-MF (8%) | 1.32×10^{-10} |

Guimarães et al. (2016), observaron que la incorporación de suspensiones de microfibrillas de celulosa (MFC), obtenidas a partir de zanahoria, mediante desfibrilación mecánica, en matrices poliméricas como almidón o mezclas biopoliméricas, generó un efecto significativo en las propiedades de barrera frente al vapor de agua. De acuerdo a los autores este efecto se deriva principalmente de la estructura fibrosa y altamente cristalina de las MFC, que introduce una fase dispersa con alta rigidez y compatibilidad con la matriz continua, dando lugar a una estructura menos permeable.

Los resultados sugieren que la concentración de MFC ejerce un efecto sobre las propiedades de barrera de las películas. Tal y como ha sido reportado por Freitas et al. (2021b). De acuerdo a estos autores, la adición de bajas concentraciones de MFC favorecen la formación de interacciones entre la matriz polimérica y la celulosa. Dichas interacciones restringen el movimiento de las cadenas de almidón, lo cual reduce la difusión y en consecuencia, la permeabilidad al vapor de agua. Esta disminución se atribuye a que los grupos carboxilo de la celulosa reaccionan con los grupos OH del almidón y del PVA, favoreciendo la formación de matrices más estructuradas, como consecuencia la reducción en el número de grupos OH disponibles evita la difusión del agua.

Por otra parte, se puede apreciar que al adicionar el 8% de MFC, el valor de la permeabilidad al vapor de agua, disminuyó a un valor de 1.32×10^{-10} . Este efecto también lo observaron Othman et al. (2019b), tras la adición de distintas concentraciones de celulosa microcristalina, dichos autores observaron que al adicionar bajas concentraciones de MCC a películas de almidón de tapioca, la MCC se dispersaba homogéneamente, generando una red densa de interacciones por enlaces puente de hidrógeno con la matriz del almidón, lo cual mejora la cohesión interna del sistema. Esta reorganización estructural reduce la solubilidad y la difusividad del agua, disminuyendo la permeabilidad al vapor de agua. Mientras que, concentraciones superiores al 3%, el exceso de MCC promueve la formación de agregados, lo que reduce la eficacia del efecto barrera, al generar zonas de paso preferente para el vapor de agua. Lo cual explica el cambio de los valores en la permeabilidad al vapor del agua de las muestras.

VIII. Conclusiones.

El aprovechamiento del bagazo de cebada de la industria cervecera no solo contribuye a mitigar los problemas asociados con la gestión de residuos, sino que además se integra al marco de la bioeconomía circular, al permitir la producción de biomateriales de valor agregado, basados tanto en la celulosa como en otros compuestos no celulósicos.

Aprovechamiento sustentable de residuos agroindustriales

Se demostró que el bagazo de cebada, subproducto abundante de la industria cervecera, constituye una fuente viable y sostenible de celulosa. Su aprovechamiento mediante un proceso de valorización permite transformar un residuo con bajo valor económico en un recurso de alto potencial para la obtención de microfibras celulósicas aplicables en materiales biodegradables. Este resultado contribuye directamente a la consolidación de estrategias de economía circular y gestión ambiental sostenible.

Eficiencia del tratamiento asistido por microondas

El tratamiento asistido por microondas se validó como una tecnología emergente eficaz para la obtención de microfibras de celulosa. En comparación con los métodos tradicionales, esta técnica permitió reducir significativamente los tiempos de proceso y el consumo energético, logrando una fibrilación más homogénea y un incremento en el índice de cristalinidad (del 68.27 al 91.04%) junto con una mayor estabilidad térmica (degradación entre 220–250 °C). Dichos resultados confirman que las microondas favorecen una despolimerización controlada y la obtención de una estructura fibrilar con elevada pureza y uniformidad.

Propiedades estructurales, térmicas y morfológicas de las microfibras

Las microfibras obtenidas mediante microondas presentaron superficies rugosas y porosas, indicativas de una mayor accesibilidad de grupos hidroxilo, lo que favorece la interacción con matrices poliméricas. Los análisis FTIR, DRX y TGA confirmaron

la eliminación parcial de la lignina y de la hemicelulosa, así como una mejora en la estabilidad térmica y en el ordenamiento cristalino de la celulosa.

Desarrollo de películas biodegradables reforzadas con MFC

Las películas formuladas con almidón y alcohol polivinílico (PVA) reforzadas con diferentes concentraciones de microfibras de celulosa (MFC) presentaron mejoras sustanciales en sus propiedades mecánicas y de barrera. Los modelos experimentales derivados del diseño Box–Behnken permitieron determinar condiciones óptimas de formulación, obteniendo materiales con alta resistencia a la tensión, módulo de Young mejorado y adecuada elongación, comparables a los plásticos sintéticos de baja densidad (LDPE).

Optimización estadística y validación experimental.

El modelo de superficie de respuesta aplicado mostró una adecuada correlación entre los valores experimentales y los predichos ($p \leq 0.05$), confirmando la validez estadística del modelo y su capacidad predictiva. La optimización de variables como la concentración de PVA, glicerol y MFC permitió formular biocompuestos con equilibrio funcional entre flexibilidad, resistencia mecánica y baja permeabilidad al vapor de agua.

Relación entre concentración de MFC y propiedades finales.

Las formulaciones con 1% y 8% de MFC presentaron los mejores resultados. La adición de microfibras promovió un incremento en la cohesión estructural y la resistencia a la tracción, así como una reducción en la permeabilidad al vapor de agua. Las películas con 8% de MFC, exhibieron propiedades térmicas y mecánicas óptimas, mostrando potencial para sustituir parcialmente a los plásticos convencionales en aplicaciones de empaque.

Contribución ambiental y tecnológica.

Los resultados obtenidos evidencian que es posible desarrollar materiales biodegradables a partir de fuentes naturales y renovables, mediante procesos

limpios y energéticamente eficientes. Las películas Al/PVA/MFC representan una alternativa viable y ecológica frente a los polímeros petroquímicos tradicionales, con aplicaciones potenciales en el sector de embalaje alimentario, farmacéutico y biomédico.

Impacto científico y ambiental.

Esta investigación aporta evidencia experimental sobre la eficiencia del tratamiento por microondas como método de valorización de residuos lignocelulósicos y su integración en la producción de biocompuestos de alto valor añadido. De igual modo, contribuye al conocimiento sobre la relación estructura–propiedad en materiales híbridos biodegradables y a la mitigación del impacto ambiental causado por los residuos plásticos y agroindustriales.

IX. Referencias

- Abdo, H. S., Elzatahry, A. A., Alharbi, H. F., & Khalil, K. A. (2017). Electrical Conductivity Behavior of Biopolymer Composites. In *Biopolymer Composites in Electronics* (pp. 13–25). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809261-3.00002-4>
- Abu-Zreig, M., & Al-Widyan, M. (2002). Influence of olive mills solid waste on soil hydraulic properties. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 33(3–4), 505–517. <https://doi.org/10.1081/CSS-120002760>
- Achaby, M. El. (2015). Accepted cr t. *Carbohydrate Polymers*. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.04.051>
- Adhikari, B. B., Chae, M., & Bressler, D. C. (2018). Utilization of slaughterhouse waste in value-added applications: Recent advances in the development of wood adhesives. In *Polymers* 10,(2). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/polym10020176>
- Adrah, K., Ananey-Obiri, D., & Tahergorabi, R. (2020a). Development of Bio-Based and Biodegradable Plastics. In *Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications* 1–25. Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-11155-7_149-1
- Adrah, K., Ananey-Obiri, D., & Tahergorabi, R. (2020b). Development of Bio-Based and Biodegradable Plastics. In *Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications*,1–25. Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-11155-7_149-1
- Aguilar-Reynosa, A., Romaní, A., Ma. Rodríguez-Jasso, R., Aguilar, C. N., Garrote, G., & Ruiz, H. A. (2017). Microwave heating processing as alternative of pretreatment in second-generation biorefinery: An overview. In *Energy Conversion and Management* 136 , 50–65. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.01.004>

-
- Ahmad Khorairi, A. N. S., Sofian-Seng, N. S., Othaman, R., Abdul Rahman, H., Mohd Razali, N. S., Lim, S. J., & Wan Mustapha, W. A. (2023). A Review on Agro-industrial Waste as Cellulose and Nanocellulose Source and Their Potentials in Food Applications. *Food Reviews International*, 39(2), 663–688. <https://doi.org/10.1080/87559129.2021.1926478>
- Aizat, M. A., & Aziz, F. (2019). Chitosan Nanocomposite Application in Wastewater Treatments. In *Nanotechnology in Water and Wastewater Treatment: Theory and Applications*, 243–265. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813902-8.00012-5>
- Alemдар, A., & Sain, M. (2008). Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues-Wheat straw and soy hulls. *Bioresource Technology*, 99(6), 1664-1671. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.029>
- Aliyu, S., & Bala, M. (2011). Brewer's spent grain: A review of its potentials and applications. *African Journal of Biotechnology*, 10(3), 324–331. <https://doi.org/10.5897/AJB10.006>
- Aljuraifani, A. A., Berekaa, M. M., & Ghazwani, A. A. (2019). Bacterial biopolymer (polyhydroxyalkanoate) production from low-cost sustainable sources. *MicrobiologyOpen*, 8(6). <https://doi.org/10.1002/mbo3.755>
- Alves, J. S., Reis, K. C., Menezes, E. G. T., Pereira, F. V., & Pereira, J. (2014). Accepted us t. *Carbohydrate Polymers*. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.057>
- Amorim, C., Silvério, S. C., & Rodrigues, L. R. (2019). One-step process for producing prebiotic arabino-xylooligosaccharides from brewer's spent grain employing *Trichoderma* species. *Food Chemistry*, 270, 86–94. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.07.080>
- Arifuzzaman Khan, G. M., Shahrear Palash, S. R., Shamsul Alam, M., Chakraborty, A. K., Gafur, M. A., & Terano, M. (2012). Isolation and characterization of betel nut leaf fiber: Its potential application in making

composites. *Polymer Composites*, 33(5), 764–772.
<https://doi.org/10.1002/pc.22204>

Asgher, M., Qamar, S. A., Bilal, M., & Iqbal, H. M. N. (2020). Bio-based active food packaging materials: Sustainable alternative to conventional petrochemical-based packaging materials. In *Food Research International* 137 Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109625>

Basiak, E., Lenart, A., & Debeaufort, F. (2018). How glycerol and water contents affect the structural and functional properties of starch-based edible films. *Polymers*, 10(4). <https://doi.org/10.3390/polym10040412>

Begum, M. H. A., Hossain, M. M., Gafur, M. A., Kabir, A. N. M. H., Tanvir, N. I., & Molla, M. R. (2019). Preparation and characterization of polyvinyl alcohol–starch composites reinforced with pulp. *SN Applied Sciences*, 1(9). <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1111-2>

Biswas, A., Kim, S., Selling, G. W., & Cheng, H. N. (2014). Conversion of agricultural residues to carboxymethylcellulose and carboxymethylcellulose acetate. *Industrial Crops and Products*, 60, 259–265. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.06.004>

Brinchi, L., Cotana, F., Fortunati, E., & Kenny, J. M. (2013). Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. In *Carbohydrate Polymers* (Vol. 94, Issue 1, 154–169. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.033>

Perumal, I. C., & Sarala, R. (2020a). Characterization of a new natural cellulosic fiber extracted from *Derris scandens* stem. *International Journal of Biological Macromolecules*, 165, 2303–2313.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.086>

Perumal, I. C., & Sarala, R. (2020b). Characterization of a new natural cellulosic fiber extracted from *Derris scandens* stem. *International Journal of*

Biological Macromolecules, 165, 2303–2313.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.086>

Cabrera-Canales, Z. E., Velazquez, G., Gómez-Aldapa, C. A., Fonseca-Florido, H. A., Hernández-Hernández, E., González-Morones, P., Méndez-Montevalvo, M. G., & Rodríguez-Marín, M. L. (2022). Preparation and Characterization of Thermoplastics Achira (*Canna indica* L.) Starch by Three Succination Methods. *Starch/Staerke*, 74(5–6).
<https://doi.org/10.1002/star.202100040>

Camani, P. H., Anholon, B. F., Toder, R. R., & Rosa, D. S. (2020). Microwave-assisted pretreatment of eucalyptus waste to obtain cellulose fibers. *Cellulose*, 27(7), 3591–3609. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03019-7>

Cameron, R. E., & Kamvari-Moghaddam, A. (2008). Synthetic bioresorbable polymers. In *Degradation Rate of Bioresorbable Materials: Prediction and Evaluation* 43–66. Elsevier Inc.
<https://doi.org/10.1533/9781845695033.2.43>

Castillo, L. A., López, O. V., García, M. A., Barbosa, S. E., & Villar, M. A. (2019). Crystalline morphology of thermoplastic starch/talc nanocomposites induced by thermal processing. *Heliyon*, 5(6).
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01877>

Cazón, P., Velazquez, G., & Vázquez, M. (2020a). Characterization of mechanical and barrier properties of bacterial cellulose, glycerol and polyvinyl alcohol (PVOH) composite films with eco-friendly UV-protective properties. *Food Hydrocolloids*, 99.
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105323>

Cazón, P., Velazquez, G., & Vázquez, M. (2020b). Characterization of mechanical and barrier properties of bacterial cellulose, glycerol and polyvinyl alcohol (PVOH) composite films with eco-friendly UV-protective

Chen, W. H., Tu, Y. J., & Sheen, H. K. (2011a). Disruption of sugarcane bagasse lignocellulosic structure by means of dilute sulfuric acid pretreatment with microwave-assisted heating. *Applied Energy*, 88(8), 2726–2734. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.02.027>

Chen, W. H., Tu, Y. J., & Sheen, H. K. (2011b). Disruption of sugarcane bagasse lignocellulosic structure by means of dilute sulfuric acid pretreatment with microwave-assisted heating. *Applied Energy*, 88(8), 2726–2734. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.02.027>

Cheng, G., Zhou, M., Wei, Y. J., Cheng, F., & Zhu, P. X. (2019). Comparison of mechanical reinforcement effects of cellulose nanocrystal, cellulose nanofiber, and microfibrillated cellulose in starch composites. *Polymer Composites*, 40, E365–E372. <https://doi.org/10.1002/pc.24685>

Chetrariu, A., & Dabija, A. (2020a). Brewer's spent grains: Possibilities of valorization, a review. *Applied Sciences (Switzerland)*, 10(16), 1–17. <https://doi.org/10.3390/app10165619>

Chetrariu, A., & Dabija, A. (2020b). Brewer's spent grains: Possibilities of valorization, a review. In *Applied Sciences (Switzerland)* 10 (16). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/app10165619>

Collazo-bigliardi, S., Ortega-toro, R., & Chiralt, A. (2019). *Improving properties of thermoplastic starch fi lms by incorporating active extracts and cellulose fi bres isolated from rice or coffee husk*. 22(November 2018). <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100383>

Collazo-Bigliardi, S., Ortega-Toro, R., & Chiralt, A. (2019a). Improving properties of thermoplastic starch films by incorporating active extracts and cellulose fibres isolated from rice or coffee husk. *Food Packaging and Shelf Life*, 22. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100383>

-
- Collazo-Bigliardi, S., Ortega-Toro, R., & Chiralt, A. (2019b). Improving properties of thermoplastic starch films by incorporating active extracts and cellulose fibres isolated from rice or coffee husk. *Food Packaging and Shelf Life*, 22. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100383>
- Collazo-Bigliardi, S., Ortega-Toro, R., & Chiralt, A. (2019c). Improving properties of thermoplastic starch films by incorporating active extracts and cellulose fibres isolated from rice or coffee husk. *Food Packaging and Shelf Life*, 22. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100383>
- Coronado, M. A., Montero, G., Montes, D. G., Valdez-Salas, B., Ayala, J. R., García, C., Carrillo, M., León, J. A., & Moreno, A. (2020). Physicochemical characterization and SEM-EDX analysis of brewer's spent grain from the craft brewery industry. *Sustainability (Switzerland)*, 12(18). <https://doi.org/10.3390/su12187744>
- de Sá, L. C., Oliveira, M., Ribeiro, F., Rocha, T. L., & Futter, M. N. (2018). Studies of the effects of microplastics on aquatic organisms: What do we know and where should we focus our efforts in the future? In *Science of the Total Environment*, 645, 1029–1039. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.207>
- Dey Sadhu, S., Soni, A., Varmani, S. G., & Garg, M. (2014). Preparation of Starch-Poly Vinyl Alcohol (PVA) Blend Using Potato and Study of Its Mechanical Properties. In *International Journal of Pharmaceutical Science Invention ISSN* (Vol. 3). Online. www.ijpsi.org
- Duarte, S., Monteiro, M., Campuzano, P. A., Giménez, N., & Penayo, M. C. (2023). *Microcrystals and Microfibers of Cellulose from Acrocomia aculeata (Arecaceae) Characterization*. 8. <https://doi.org/10.3390/blsf2023028008>
- Dufresne, A. (2013). Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial. In *Materials Today*, 16 (6), 220–22. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.06.004>

-
- Edhirej, A., Sapuan, S. M., Jawaid, M., & Zahari, N. I. (2017). Preparation and characterization of cassava bagasse reinforced thermoplastic cassava starch. *Fibers and Polymers*, 18(1), 162–171. <https://doi.org/10.1007/s12221-017-6251-7>
- El Achaby, M., Kassab, Z., Aboulkas, A., Gaillard, C., & Barakat, A. (2018). Reuse of red algae waste for the production of cellulose nanocrystals and its application in polymer nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 106, 681–691. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.067>
- El Halal, S. L. M., Colussi, R., Biduski, B., Evangelho, J. A. do, Bruni, G. P., Antunes, M. D., Dias, A. R. G., & Zavareze, E. da R. (2017). Morphological, mechanical, barrier and properties of films based on acetylated starch and cellulose from barley. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 97(2), 411–419. <https://doi.org/10.1002/jsfa.7773>
- El-Sakhawy, M., & Hassan, M. L. (2007). Physical and mechanical properties of microcrystalline cellulose prepared from agricultural residues. *Carbohydrate Polymers*, 67(1), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.04.009>
- Engineering, M., Chandrasekar, M., Ishak, M. R., Sapuan, S. M., Leman, Z., Jawaid, M., Ishak, M. R., Sapuan, S. M., Leman, Z., & Jawaid, M. (2017). *A review on the characterisation of natural fibres and their composites after alkali treatment and water absorption*. 8011. <https://doi.org/10.1080/14658011.2017.1298550>
- Fan, J., De Bruyn, M., Budarin, V. L., Gronnow, M. J., Shuttleworth, P. S., Breeden, S., Macquarrie, D. J., & Clark, J. H. (2013). Direct microwave-assisted hydrothermal depolymerization of cellulose. *Journal of the American Chemical Society*, 135(32), 12728–12731. <https://doi.org/10.1021/ja4056273>

-
- Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H. P., & Sain, M. (2012). Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. In *Progress in Polymer Science* (Vol. 37, Issue 11, 1552–1596. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>
- Feng, Y., Li, G., Li, X., Zhu, N., Xiao, B., Li, J., & Wang, Y. (2016). Enhancement of biomass conversion in catalytic fast pyrolysis by microwave-assisted formic acid pretreatment. *Bioresource Technology*, 214, 520–527. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.137>
- Fernando, L. A. T., Poblete, M. R. S., Ongkiko, A. G. M., & Diaz, L. J. L. (2016). Chitin Extraction and Synthesis of Chitin-Based Polymer Films from Philippine Blue Swimming Crab (*Portunus pelagicus*) Shells. *Procedia Chemistry*, 19, 462–468. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.039>
- Ferreira-Villadiego, J., García-Echeverri, J., Vidal, M. V., Pasqualino, J., Meza-Castellar, P., & Lambis-Miranda, H. A. (2018). Chemical modification and characterization of starch derived from plantain (*Musa paradisiaca*) peel waste, as a source of biodegradable material. *Chemical Engineering Transactions*, 65, 763–768. <https://doi.org/10.3303/CET1865128>
- Freitas, P. A. V., La Fuente Arias, C. I., Torres-Giner, S., González-Martínez, C., & Chiralt, A. (2021a). Valorization of rice straw into cellulose microfibers for the reinforcement of thermoplastic corn starch films. *Applied Sciences (Switzerland)*, 11(18). <https://doi.org/10.3390/app11188433>
- Freitas, P. A. V., La Fuente Arias, C. I., Torres-Giner, S., González-Martínez, C., & Chiralt, A. (2021b). Valorization of rice straw into cellulose microfibers for the reinforcement of thermoplastic corn starch films. *Applied Sciences (Switzerland)*, 11(18). <https://doi.org/10.3390/app11188433>
- García, A., Gandini, A., Labidi, J., Belgacem, N., & Bras, J. (2016a). Industrial and crop wastes: A new source for nanocellulose biorefinery. *Industrial*

-
- Crops and Products*, 93, 26–38.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.06.004>
- García, A., Gandini, A., Labidi, J., Belgacem, N., & Bras, J. (2016b). Industrial and crop wastes: A new source for nanocellulose biorefinery. *Industrial Crops and Products*, 93, 26–38.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.06.004>
- García, N. L., Ribba, L., Dufresne, A., Aranguren, M., & Goyanes, S. (2011). Effect of glycerol on the morphology of nanocomposites made from thermoplastic starch and starch nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, 84(1), 203–210. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.024>
- García-Ramón, J. A., Carmona-García, R., Valera-Zaragoza, M., Aparicio-Saguilán, A., Bello-Pérez, L. A., Aguirre-Cruz, A., & Alvarez-Ramirez, J. (2021). Morphological, barrier, and mechanical properties of banana starch films reinforced with cellulose nanoparticles from plantain rachis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 187, 35–42.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.112>
- Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017a). *Production, use, and fate of all plastics ever made*. <http://advances.sciencemag.org/>
- Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017b). *Production, use, and fate of all plastics ever made*. <http://advances.sciencemag.org/>
- Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., & Entezami, A. A. (2011). Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. *Industrial Crops and Products*, 33(1), 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.10.016>
- Gholampour, A., & Ozbakkaloglu, T. (2020). A review of natural fiber composites: properties, modification and processing techniques, characterization, applications. In *Journal of Materials Science* 55, Issue 3, 829–892. Springer New York LLC. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03990-y>
-

-
- Guido, L. F., & Moreira, M. M. (2017). Techniques for Extraction of Brewer's Spent Grain Polyphenols: a Review. In *Food and Bioprocess Technology* 10(7), 1192–1209. Springer New York LLC. <https://doi.org/10.1007/s11947-017-1913-4>
- Guimarães, I. C., dos Reis, K. C., Menezes, E. G. T., Rodrigues, A. C., da Silva, T. F., de Oliveira, I. R. N., & Vilas Boas, E. V. de B. (2016a). Cellulose microfibrillated suspension of carrots obtained by mechanical defibrillation and their application in edible starch films. *Industrial Crops and Products*, 89, 285–294. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.05.024>
- Guimarães, I. C., dos Reis, K. C., Menezes, E. G. T., Rodrigues, A. C., da Silva, T. F., de Oliveira, I. R. N., & Vilas Boas, E. V. de B. (2016b). Cellulose microfibrillated suspension of carrots obtained by mechanical defibrillation and their application in edible starch films. *Industrial Crops and Products*, 89, 285–294. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.05.024>
- Gupta, A., & Turner, S. R. (2016). Cellulose. In *Encyclopedia of Applied Plant Sciences* (Vol. 1, pp. 185–190). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394807-6.00115-5>
- Habibi, Y. (2014). Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. In *Chemical Society Reviews* ,43 (5), 1519–1542. Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c3cs60204d>
- Habibi, Y., Lucia, L. A., & Rojas, O. J. (2010). Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, 110(6), 3479–3500. <https://doi.org/10.1021/cr900339w>
- Hahladakis, J. N., Velis, C. A., Weber, R., Iacovidou, E., & Purnell, P. (2018). An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling.

-
- In *Journal of Hazardous Materials*, 344,179–199. Elsevier B.V.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.014>
- Hamed, O. A., Jodeh, S., Al-Hajj, N., Hamed, E. M., Abo-Obeid, A., & Fouad, Y. (2015a). Cellulose acetate from biomass waste of olive industry. *Journal of Wood Science*, 61(1), 45–52. <https://doi.org/10.1007/s10086-014-1442-y>
- Hamed, O. A., Jodeh, S., Al-Hajj, N., Hamed, E. M., Abo-Obeid, A., & Fouad, Y. (2015b). Cellulose acetate from biomass waste of olive industry. *Journal of Wood Science*, 61(1), 45–52. <https://doi.org/10.1007/s10086-014-1442-y>
- Harini, K., & Chandra Mohan, C. (2020). Isolation and characterization of micro and nanocrystalline cellulose fibers from the walnut shell, corncob and sugarcane bagasse. *International Journal of Biological Macromolecules*, 163, 1375–1383. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.239>
- Haverty, D., Dussan, K., Piterina, A. V., Leahy, J. J., & Hayes, M. H. B. (2012). Autothermal, single-stage, performic acid pretreatment of *Miscanthus x giganteus* for the rapid fractionation of its biomass components into a lignin/hemicellulose-rich liquor and a cellulase-digestible pulp. *Bioresource Technology*, 109, 173–177. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.007>
- Henriksson, M., Henriksson, G., Berglund, L. A., & Lindström, T. (2007). An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *European Polymer Journal*, 43(8), 3434–3441. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.05.038>
- Horodytska, O., Valdés, F. J., & Fullana, A. (2018a). Plastic flexible films waste management – A state of art review. In *Waste Management* ,77, 413–425. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.04.023>

-
- Horodytska, O., Valdés, F. J., & Fullana, A. (2018b). Plastic flexible films waste management – A state of art review. In *Waste Management* ,77, 413–425 . Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.04.023>
- Horton, A. A., Walton, A., Spurgeon, D. J., Lahive, E., & Svendsen, C. (2017). Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. In *Science of the Total Environment* (Vol. 586, pp. 127–141). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.190>
- Hozman-Manrique, A. S., Garcia-Brand, A. J., Hernández-Carrión, M., & Porras, A. (2023a). Isolation and Characterization of Cellulose Microfibers from Colombian Cocoa Pod Husk via Chemical Treatment with Pressure Effects. *Polymers*, 15(3). <https://doi.org/10.3390/polym15030664>
- Hozman-Manrique, A. S., Garcia-Brand, A. J., Hernández-Carrión, M., & Porras, A. (2023b). Isolation and Characterization of Cellulose Microfibers from Colombian Cocoa Pod Husk via Chemical Treatment with Pressure Effects. *Polymers*, 15(3). <https://doi.org/10.3390/polym15030664>
- Hu, Z., & Wen, Z. (2008). Enhancing enzymatic digestibility of switchgrass by microwave-assisted alkali pretreatment. *Biochemical Engineering Journal*, 38(3), 369–378. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2007.08.001>
- Hyness, N. R. J., Vignesh, N. J., Senthamaraikannan, P., Saravanakumar, S. S., & Sanjay, M. R. (2018). Characterization of New Natural Cellulosic Fiber from Heteropogon Contortus Plant. *Journal of Natural Fibers*, 15(1), 146–153. <https://doi.org/10.1080/15440478.2017.1321516>
- Ibrahim, M. I. J., Sapuan, S. M., Zainudin, E. S., & Zuhri, M. Y. M. (2019a). Physical, thermal, morphological, and tensile properties of cornstarch-based films as affected by different plasticizers. *International Journal of*

-
- Food Properties*, 22(1), 925–941.
<https://doi.org/10.1080/10942912.2019.1618324>
- Ibrahim, M. I. J., Sapuan, S. M., Zainudin, E. S., & Zuhri, M. Y. M. (2019b). Physical, thermal, morphological, and tensile properties of cornstarch based films as affected by different plasticizers. *International Journal of Food Properties*, 22(1), 925–941.
<https://doi.org/10.1080/10942912.2019.1618324>
- Ibrahim, M. I. J., Sapuan, S. M., Zainudin, E. S., & Zuhri, M. Y. M. (2019c). Potential of using multiscale corn husk fiber as reinforcing filler in cornstarch-based biocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 139, 596–604.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.015>
- Ibrahim, M. I. J., Sapuan, S. M., Zainudin, E. S., & Zuhri, M. Y. M. (2019d). Potential of using multiscale corn husk fiber as reinforcing filler in cornstarch-based biocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 139, 596–604.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.015>
- Ibrahim, M. I. J., Sapuan, S. M., Zainudin, E. S., & Zuhri, M. Y. M. (2019e). Potential of using multiscale corn husk fiber as reinforcing filler in cornstarch-based biocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 139, 596–604.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.015>
- Ilyas, R. A., Sapuan, S. M., Ibrahim, R., Abral, H., Ishak, M. R., Zainudin, E. S., Atiqah, A., Atikah, M. S. N., Syafri, E., Asrofi, M., & Jumaidin, R. (2019). Thermal, Biodegradability and Water Barrier Properties of Bio-Nanocomposites Based on Plasticised Sugar Palm Starch and Nanofibrillated Celluloses from Sugar Palm Fibres. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 14(2), 234–248.
<https://doi.org/10.1166/jbmb.2020.1951>
-

-
- in Pakistan, A., prabha Paramanantham, H., Hema Prabha, P., & Vasudevan Ranganathan, T. (2017). Modelling and optimization of cassava starch based film for food packaging applications. *J. Biotechnol*, 14(4), 571–586. www.pjbt.org
- Janker-Obermeier, I., Sieber, V., Faulstich, M., & Schieder, D. (2012). Solubilization of hemicellulose and lignin from wheat straw through microwave-assisted alkali treatment. *Industrial Crops and Products*, 39(1), 198–203. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.02.022>
- Jonjankiat, S., Wittaya, T., & Sridach, W. (2011). Improvement of Poly(Vinyl Alcohol) Adhesives With Cellulose Microfibre from Sugarcane Bagasse. In *Iranian Polymer Journal*, 20 (4). www.SID.ir
- Julie Chandra, C. S., George, N., & Narayanankutty, S. K. (2016). Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from arecanut husk fibre. *Carbohydrate Polymers*, 142, 158–166. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.01.015>
- Kalita, R. D., Nath, Y., Ochubiojo, M. E., & Buragohain, A. K. (2013). Extraction and characterization of microcrystalline cellulose from fodder grass; *Setaria glauca* (L) P. Beauv, and its potential as a drug delivery vehicle for isoniazid, a first line antituberculosis drug. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 108, 85–89. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.02.016>
- Kassab, Z., Abdellaoui, Y., Salim, M. H., Bouhfid, R., Qaiss, A. E. K., & El Achaby, M. (2020). Micro- and nano-celluloses derived from hemp stalks and their effect as polymer reinforcing materials. *Carbohydrate Polymers*, 245. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116506>
- Kassab, Z., Aziz, F., Hannache, H., Ben Youcef, H., & El Achaby, M. (2019). Improved mechanical properties of k-carrageenan-based nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals. *International Journal of Biological Macromolecules*, 123, 1248–1256. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.030>

-
- Khalid Hossain, S. M., Amin, M. R., Kowser, M. A., Chowdhury, M. A., & Hossain, N. (2023). Development and characterization of eco-friendly starch-based plastic reinforcing tea for packaging applications. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 7. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2023.100374>
- Klemm, D., Cranston, E. D., Fischer, D., Gama, M., Kedzior, S. A., Kralisch, D., Kramer, F., Kondo, T., Lindström, T., Nietzsche, S., Petzold-Welcke, K., & Rauchfuß, F. (2018). Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today's state. In *Materials Today*, 21(7),20–748). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.02.001>
- Klímek, P., Wimmer, R., Kumar Mishra, P., & Kúdela, J. (2017). Utilizing brewer's-spent-grain in wood-based particleboard manufacturing. *Journal of Cleaner Production*, 141, 812–817. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.152>
- Kos, T., Anžlovar, A., Kunaver, M., Huskić, M., & Žagar, E. (2014a). Fast preparation of nanocrystalline cellulose by microwave-assisted hydrolysis. *Cellulose*, 21(4), 2579–2585. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0315-2>
- Kos, T., Anžlovar, A., Kunaver, M., Huskić, M., & Žagar, E. (2014b). Fast preparation of nanocrystalline cellulose by microwave-assisted hydrolysis. *Cellulose*, 21(4), 2579–2585. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0315-2>
- Kumar, A., Kumar, D., George, N., Sharma, P., & Gupta, N. (2018). A process for complete biodegradation of shrimp waste by a novel marine isolate *Paenibacillus* sp. AD with simultaneous production of chitinase and chitin oligosaccharides. *International Journal of Biological Macromolecules*, 109, 263–272. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.12.024>

-
- Kumar, B., Bhardwaj, N., Agrawal, K., Chaturvedi, V., & Verma, P. (2020). Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: An emerging biorefinery concept. In *Fuel Processing Technology*, 199. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106244>
- Kumar, P., Tanwar, R., Gupta, V., Upadhyay, A., Kumar, A., & Gaikwad, K. K. (2021a). Pineapple peel extract incorporated poly(vinyl alcohol)-corn starch film for active food packaging: Preparation, characterization and antioxidant activity. *International Journal of Biological Macromolecules*, 187, 223–231. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.136>
- Kumar, P., Tanwar, R., Gupta, V., Upadhyay, A., Kumar, A., & Gaikwad, K. K. (2021b). Pineapple peel extract incorporated poly(vinyl alcohol)-corn starch film for active food packaging: Preparation, characterization and antioxidant activity. *International Journal of Biological Macromolecules*, 187, 223–231. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.136>
- Kumar, P., Tanwar, R., Gupta, V., Upadhyay, A., Kumar, A., & Gaikwad, K. K. (2021c). Pineapple peel extract incorporated poly(vinyl alcohol)-corn starch film for active food packaging: Preparation, characterization and antioxidant activity. *International Journal of Biological Macromolecules*, 187, 223–231. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.136>
- La Rubia, M. D., Jurado-Contreras, S., Navas-Martos, F. J., García-Ruiz, Á., Morillas-Gutiérrez, F., Moya, A. J., Mateo, S., & Rodríguez-Liébana, J. A. (2024). Characterization of Cellulosic Pulps Isolated from Two Widespread Agricultural Wastes: Cotton and Sunflower Stalks. *Polymers*, 16(11). <https://doi.org/10.3390/polym16111594>
- Lani, N. S., Ngadi, N., Johari, A., & Jusoh, M. (2014). Isolation, characterization, and application of nanocellulose from oil palm empty fruit bunch fiber as nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/702538>

-
- Law, K. L., Morét-Ferguson, S. E., Goodwin, D. S., Zettler, E. R., Deforce, E., Kukulka, T., & Proskurowski, G. (2014). Distribution of surface plastic debris in the eastern Pacific Ocean from an 11-year data set. *Environmental Science and Technology*, 48(9), 4732–4738. <https://doi.org/10.1021/es4053076>
- Li, F., Wang, W., Wang, X., & Yu, J. (2014). Changes of structure and property of alkali soluble hydroxyethyl celluloses (HECs) and their regenerated films with the molar substitution. *Carbohydrate Polymers*, 114, 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.015>
- Li, M., Cheng, Y. L., Fu, N., Li, D., Adhikari, B., & Chen, X. D. (2014). Isolation and characterization of corncob cellulose fibers using microwave-assisted chemical treatments. *International Journal of Food Engineering*, 10(3), 427–436. <https://doi.org/10.1515/ijfe-2014-0052>
- Lim, C. J., Arumugam, M., & Lim, C. K. (2018). Mercerizing Extraction and Physicochemical Characterizations of Lignocellulosic Fiber from the Leaf Waste of Mikania micrantha Kunth ex H . B . K Mercerizing Extraction and Physicochemical Characterizations of Lignocellulosic Fiber from the Leaf Waste of . *Journal of Natural Fibers*, 00(00), 1–12. <https://doi.org/10.1080/15440478.2018.1527742>
- Lim, R., Kiew, P. L., Lam, M. K., Yeoh, W. M., & Ho, M. Y. (2021a). Corn starch/PVA bioplastics—The properties and biodegradability study using *Chlorella vulgaris* cultivation. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 16(3). <https://doi.org/10.1002/apj.2622>
- Lim, R., Kiew, P. L., Lam, M. K., Yeoh, W. M., & Ho, M. Y. (2021b). Corn starch/PVA bioplastics—The properties and biodegradability study using *Chlorella vulgaris* cultivation. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 16(3). <https://doi.org/10.1002/apj.2622>
- Lim, R., Kiew, P. L., Lam, M. K., Yeoh, W. M., & Ho, M. Y. (2021c). Corn starch/PVA bioplastics—The properties and biodegradability study using

Chlorella vulgaris cultivation. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 16(3). <https://doi.org/10.1002/apj.2622>

Lima, A. R., Cristofoli, N. L., Rosa da Costa, A. M., Saraiva, J. A., & Vieira, M. C. (2023). Comparative study of the production of cellulose nanofibers from agro-industrial waste streams of *Salicornia ramosissima* by acid and enzymatic treatment. *Food and Bioproducts Processing*, 137, 214–225. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2022.11.012>

Liu, Q., Lu, Y., Aguedo, M., Jacquet, N., Ouyang, C., He, W., Yan, C., Bai, W., Guo, R., Goffin, D., Song, J., & Richel, A. (2017). *Isolation of high-purity cellulose nanofibers from wheat straw through the combined environmentally friendly methods of steam explosion, microwave-assisted hydrolysis, and microfluidization*. <http://pubs.acs.org>

Liu, Y., Sun, B., Zheng, X., Yu, L., & Li, J. (2018). Integrated microwave and alkaline treatment for the separation between hemicelluloses and cellulose from cellulosic fibers. *Bioresource Technology*, 247, 859–863. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.059>

Lu, F., Rodriguez-Garcia, J., Van Damme, I., Westwood, N. J., Shaw, L., Robinson, J. S., Warren, G., Chatzifragkou, A., McQueen Mason, S., Gomez, L., Faas, L., Balcombe, K., Srinivasan, C., Picchioni, F., Hadley, P., & Charalampopoulos, D. (2018). Valorisation strategies for cocoa pod husk and its fractions. In *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 14, 80–88. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.07.007>

Lu, Z., Fan, L., Zheng, H., Lu, Q., Liao, Y., & Huang, B. (2013). Preparation, characterization and optimization of nanocellulose whiskers by simultaneously ultrasonic wave and microwave assisted. *Bioresource Technology*, 146, 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.047>

Lynch, K. M., Steffen, E. J., & Arendt, E. K. (2016). Brewers' spent grain: a review with an emphasis on food and health. In *Journal of the Institute of*

-
- Brewing* (Vol. 122, Issue 4, pp. 553–568). John Wiley and Sons Inc.
<https://doi.org/10.1002/jib.363>
- Ma, H., Liu, W. W., Chen, X., Wu, Y. J., & Yu, Z. L. (2009). Enhanced enzymatic saccharification of rice straw by microwave pretreatment. *Bioresource Technology*, 100(3), 1279–1284.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.08.045>
- Maache, M., Bezazi, A., Amroune, S., Scarpa, F., & Dufresne, A. (2017). Characterization of a novel natural cellulosic fiber from *Juncus effusus* L. *Carbohydrate Polymers*, 171, 163–172.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.04.096>
- Mahboubi, A., Ferreira, J. A., Taherzadeh, M. J., & Lennartsson, P. R. (2017). Value-added products from dairy waste using edible fungi. *Waste Management*, 59, 518–525.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.11.017>
- Maiti, S., Sarma, S. J., Brar, S. K., Le Bihan, Y., Drogui, P., Buelna, G., & Verma, M. (2016). Agro-industrial wastes as feedstock for sustainable bio-production of butanol by *Clostridium beijerinckii*. *Food and Bioprocess Technology*, 98, 217–226. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2016.01.002>
- Majdzadeh-ardakani, K., Navarchian, A. H., & Sadeghi, F. (2010). Optimization of mechanical properties of thermoplastic starch / clay nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 79(3), 547–554.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.09.001>
- Mallick, N., Pal, D., Agrawal, M., & Soni, A. B. (2020). NCNE-2020 Special Issue Effect of different plasticizers on mechanical, thermal, and barrier properties of corn starch/polyvinyl alcohol/rice husk flour based bio-composite films. In *J. Indian Chem. Soc* (Vol. 97).
- Mallick, N., Pal, D., & Soni, A. B. (2019a). Corn-starch/polyvinyl alcohol bio-composite film for food packaging application. *AIP Conference Proceedings*, 2201. <https://doi.org/10.1063/1.5141429>

-
- Mallick, N., Pal, D., & Soni, A. B. (2019b). Corn-starch/polyvinyl alcohol bio-composite film for food packaging application. *AIP Conference Proceedings*, 2201. <https://doi.org/10.1063/1.5141429>
- Mallick, N., Soni, A. B., & Pal, D. (2020). Improving the Mechanical, Water Vapor Permeability, Antimicrobial properties of Corn-Starch/Poly Vinyl Alcoholfilm (PVA): Effect of Rice husk fiber (RH) & Alovera gel(AV). *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 798(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/798/1/012002>
- Mangaraj, S., Yadav, A., Bal, L. M., Dash, S. K., & Mahanti, N. K. (2019). Application of Biodegradable Polymers in Food Packaging Industry: A Comprehensive Review. *Journal of Packaging Technology and Research*, 3(1), 77–96. <https://doi.org/10.1007/s41783-018-0049-y>
- Menon, V., & Rao, M. (2012). Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. In *Progress in Energy and Combustion Science* 38 (4), 522–550. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.02.002>
- Mitri, S., Salameh, S. J., Khelfa, A., Leonard, E., Maroun, R. G., Louka, N., & Koubaa, M. (2022). Valorization of Brewers' Spent Grains: Pretreatments and Fermentation, a Review. In *Fermentation*, 8, (2). MDPI. <https://doi.org/10.3390/fermentation8020050>
- Mittal, A., Garg, S., & Bajpai, S. (2020a). Fabrication and characteristics of poly (vinyl alcohol)-starch-cellulosic material based biodegradable composite film for packaging application. *Materials Today: Proceedings*, 21, 1577–1582. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.210>
- Mittal, A., Garg, S., & Bajpai, S. (2020b). Fabrication and characteristics of poly (vinyl alcohol)-starch-cellulosic material based biodegradable composite film for packaging application. *Materials Today: Proceedings*, 21, 1577–1582. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.210>

-
- Montero, B., Rico, M., Rodríguez-Llamazares, S., Barral, L., & Bouza, R. (2017). Effect of nanocellulose as a filler on biodegradable thermoplastic starch films from tuber, cereal and legume. *Carbohydrate Polymers*, 157, 1094–1104. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.073>
- Montoya, Ú., Zuluaga, R., Castro, C., Goyanes, S., & Gañán, P. (2014). Development of composite films based on thermoplastic starch and cellulose microfibrils from Colombian agroindustrial wastes. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 27(3), 413–426. <https://doi.org/10.1177/0892705712461663>
- Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., & Youngblood, J. (2011a). Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. In *Chemical Society Reviews* (Vol. 40, Issue 7). <https://doi.org/10.1039/c0cs00108b>
- Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., & Youngblood, J. (2011b). Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3941–3994. <https://doi.org/10.1039/c0cs00108b>
- Mushtaq, F., Mat, R., & Ani, F. N. (2014). A review on microwave assisted pyrolysis of coal and biomass for fuel production. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 39, pp. 555–574). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.073>
- Mussatto, S. I. (2014). Brewer's spent grain: A valuable feedstock for industrial applications. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 94(7), 1264–1275. <https://doi.org/10.1002/jsfa.6486>
- Nagarajaganesh, B., Ganeshan, P., Ramshankar, P., & Raja, K. (2019). Industrial Crops & Products Assessment of natural cellulosic fibers derived from Senna auriculata for making light weight industrial biocomposites. *Industrial Crops & Products*, 139(October 2018), 111546. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111546>

-
- Nagarajaganesh, B., & Muralikannan, R. (2016). *Physico-Chemical , Thermal and Flexural Characterization of Cocos Nucifera Fibers*. 5341(January). <https://doi.org/10.1080/1023666X.2016.1139359>
- Narayanasamy, P., Balasundar, P., Senthil, S., Sanjay, M. R., Siengchin, S., Khan, A., & Asiri, A. M. (2020). International Journal of Biological Macromolecules Characterization of a novel natural cellulosic fiber from Calotropis gigantea fruit bunch for ecofriendly polymer composites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 150, 793–801. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.134>
- Nargotra, P., Sharma, V., Tsai, M. L., Hsieh, S. L., Dong, C. Di, Wang, H. M. D., & Kuo, C. H. (2023). Recent Advancements in the Valorization of Agro-Industrial Food Waste for the Production of Nanocellulose. In *Applied Sciences (Switzerland)* (Vol. 13, Issue 10). MDPI. <https://doi.org/10.3390/app13106159>
- Nazzaro, F., Fratianni, F., Ombra, M. N., d'Acierno, A., & Coppola, R. (2018). Recovery of biomolecules of high benefit from food waste. In *Current Opinion in Food Science* (Vol. 22, pp. 43–54). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2018.01.012>
- Ndruru, S. T. C. L., Wahyuningrum, D., Bundjali, B., & Arcana, I. M. (2019). Green simple microwave-assisted extraction (MAE) of cellulose from Theobroma cacao L. (TCL) husk. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 541(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/541/1/012017>
- Nofar, M., Sacligil, D., Carreau, P. J., Kamal, M. R., & Heuzey, M. C. (2019). Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications. In *International Journal of Biological Macromolecules*, 125, 307–360. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.002>
- Ong, T. K., Tshai, K. Y., Choo, H. L., Khiew, P. S., & Chung, S. L. (2020). Mechanical performance and biodegradability of polyvinyl alcohol

-
- nanocomposite films. *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*, 51(6), 740–749. <https://doi.org/10.1002/mawe.202000030>
- Ooshima, H., Aso, K., & Harano, Y. (1984). MICROWAVE TREATMENT OF CELLULOSIC MATERIALS FOR THEIR ENZYMATIC HYDROLYSIS. In *Biotechnology Letters* (Vol. 6).
- Ortega-toro, R., Talens, P., & Chiralt, A. (2015). *Influence of citric acid on the properties and stability of starch-polycaprolactone based films*. 42220, 1–16. <https://doi.org/10.1002/app.42220>
- Othman, S. H., Majid, N. A., Tawakkal, I. S. M. A., Basha, R. K., Nordin, N., & Shapi'i, R. A. (2019a). Tapioca starch films reinforced with microcrystalline cellulose for potential food packaging application. *Food Science and Technology (Brazil)*, 39(3), 605–612. <https://doi.org/10.1590/fst.36017>
- Othman, S. H., Majid, N. A., Tawakkal, I. S. M. A., Basha, R. K., Nordin, N., & Shapi'i, R. A. (2019b). Tapioca starch films reinforced with microcrystalline cellulose for potential food packaging application. *Food Science and Technology (Brazil)*, 39(3), 605–612. <https://doi.org/10.1590/fst.36017>
- Outeiriño, D., Costa-Trigo, I., Paz, A., Deive, F. J., Rodríguez, A., & Domínguez, J. M. (2019). Biorefining brewery spent grain polysaccharides through biotuning of ionic liquids. *Carbohydrate Polymers*, 203, 265–274. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.042>
- Pääkko, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P. T., Ikkala, O., & Lindström, T. (2007). Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, 8(6), 1934–1941. <https://doi.org/10.1021/bm061215p>

-
- Palai, B. K., Sarangi, S. K., & Mohapatra, S. S. (2021). Investigation of Physiochemical and Thermal Properties of Eichhornia Crassipes Fibers. *Journal of Natural Fibers*, 18(9), 1320–1331. <https://doi.org/10.1080/15440478.2019.1691110>
- Pandey, J. K., Chu, W. S., Kim, C. S., Lee, C. S., & Ahn, S. H. (2009). Bio-nano reinforcement of environmentally degradable polymer matrix by cellulose whiskers from grass. *Composites Part B: Engineering*, 40(7), 676–680. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2009.04.013>
- Patil, S., Bharimalla, A. K., Mahapatra, A., Dhakane-Lad, J., Arputharaj, A., Kumar, M., Raja, A. S. M., & Kambli, N. (2021a). Effect of polymer blending on mechanical and barrier properties of starch-polyvinyl alcohol based biodegradable composite films. *Food Bioscience*, 44. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2021.101352>
- Patil, S., Bharimalla, A. K., Mahapatra, A., Dhakane-Lad, J., Arputharaj, A., Kumar, M., Raja, A. S. M., & Kambli, N. (2021b). Effect of polymer blending on mechanical and barrier properties of starch-polyvinyl alcohol based biodegradable composite films. *Food Bioscience*, 44. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2021.101352>
- Perumal, C. I., & Sarala, R. (2020). Jo ur na l P re. *International Journal of Biological Macromolecules*. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.086>
- Prata, J. C., da Costa, J. P., Lopes, I., Duarte, A. C., & Rocha-Santos, T. (2019). Effects of microplastics on microalgae populations: A critical review. In *Science of the Total Environment* (Vol. 665, pp. 400–405). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.132>
- Qi, R., Jones, D. L., Li, Z., Liu, Q., & Yan, C. (2020). Behavior of microplastics and plastic film residues in the soil environment: A critical review. *Science of the Total Environment*, 703. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134722>

-
- Ramesh, S., & Radhakrishnan, P. (2019). Cellulose nanoparticles from agro-industrial waste for the development of active packaging. *Applied Surface Science*, 484, 1274–1281. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.003>
- Reddy, K. O., Maheswari, C. U., Dhlamini, M. S., Mothudi, B. M., Kommula, V. P., Zhang, J., Zhang, J., & Rajulu, A. V. (2018). Extraction and characterization of cellulose single fibers from native african napier grass. *Carbohydrate Polymers*, 188, 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.110>
- Reddy, K. O., Maheswari, C. U., Muzenda, E., Shukla, M., Rajulu, A. V., Reddy, K. O., Maheswari, C. U., Muzenda, E., Shukla, M., & Rajulu, A. V. (2016). Extraction and Characterization of Cellulose from Pretreated Ficus (Peepal Tree) Leaf Fibers Extraction and Characterization of Cellulose from Pretreated Ficus (Peepal Tree) Leaf Fibers. *Journal of Natural Fibers*, 13(1), 54–64. <https://doi.org/10.1080/15440478.2014.984055>
- Ribau Teixeira, M., Guarda, E. C., Freitas, E. B., Galinha, C. F., Duque, A. F., & Reis, M. A. M. (2020). Valorization of raw brewers' spent grain through the production of volatile fatty acids. *New Biotechnology*, 57, 4–10. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2020.01.007>
- Robles-García, M. Á., Del-Toro-Sánchez, C. L., Márquez-Ríos, E., Barrera-Rodríguez, A., Aguilar, J., Aguilar, J. A., Reynoso-Marín, F. J., Ceja, I., Dórame-Miranda, R., & Rodríguez-Félix, F. (2018). Nanofibers of cellulose bagasse from Agave tequilana Weber var. azul by electrospinning: preparation and characterization. *Carbohydrate Polymers*, 192, 69–74. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.058>
- Romero-Zúñiga, G. Y., Sánchez-Valdés, S., Sifuentes-Nieves, I., Yáñez-Macías, R., González-Morones, P., & Hernández-Hernández, E. (2023). Study of the microwave-assisted hydrothermal extraction of polysaccharides from agave fiber: production of hollow cellulose fibers.

Cellulose, 30(9), 5535–5547. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05236-2>

Rydz, J., Musiol, M., Zawidlak-Wegrzyńska, B., & Sikorska, W. (2018). Present and Future of Biodegradable Polymers for Food Packaging Applications. In *Biopolymers for Food Design* (pp. 431–467). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811449-0.00014-1>

Sadeghi-Shapourabadi, M., Elkoun, S., & Robert, M. (2023). Microwave-Assisted Chemical Purification and Ultrasonication for Extraction of Nano-Fibrillated Cellulose from Potato Peel Waste. *Macromol*, 3(4), 766–781. <https://doi.org/10.3390/macromol3040044>

Sadh, P. K., Duhan, S., & Duhan, J. S. (2018a). Agro-industrial wastes and their utilization using solid state fermentation: a review. In *Bioresources and Bioprocessing* (Vol. 5, Issue 1). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1186/s40643-017-0187-z>

Sadh, P. K., Duhan, S., & Duhan, J. S. (2018b). Agro-industrial wastes and their utilization using solid state fermentation: a review. In *Bioresources and Bioprocessing* (Vol. 5, Issue 1). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1186/s40643-017-0187-z>

Sajid, L., Azmami, O., Ahmadi, Z. E. L., Benayada, A., Boukhriss, A., Majid, S., & Gmouh, S. (2021a). Extraction and application of cellulose microfibrils from Washingtonia palm as a reinforcement of starch film. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 37(4), 529–558. <https://doi.org/10.1177/87560879211023093>

Sajid, L., Azmami, O., Ahmadi, Z. E. L., Benayada, A., Boukhriss, A., Majid, S., & Gmouh, S. (2021b). Extraction and application of cellulose microfibrils from Washingtonia palm as a reinforcement of starch film. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 37(4), 529–558. <https://doi.org/10.1177/87560879211023093>

-
- Salema, A. A., Ani, F. N., Mouris, J., & Hutcheon, R. (2017). Microwave dielectric properties of Malaysian palm oil and agricultural industrial biomass and biochar during pyrolysis process. *Fuel Processing Technology*, 166, 164–173. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.06.006>
- Sapkota, J., Jorfi, M., Weder, C., & Foster, E. J. (2014). Reinforcing poly(ethylene) with cellulose nanocrystals. *Macromolecular Rapid Communications*, 35(20), 1747–1753. <https://doi.org/10.1002/marc.201400382>
- Sarwar, M. S., Niazi, M. B. K., Jahan, Z., Ahmad, T., & Hussain, A. (2018). Preparation and characterization of PVA/nanocellulose/Ag nanocomposite films for antimicrobial food packaging. *Carbohydrate Polymers*, 184, 453–464. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.12.068>
- Sen, C., & Das, M. (2017). Self-supporting-film from starch, poly(vinyl alcohol), and glutaraldehyde: Optimization of composition using response surface methodology. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(6). <https://doi.org/10.1002/app.44436>
- Shahinur, S., Hasan, M., Ahsan, Q., & Haider, J. (2020). Effect of chemical treatment on thermal properties of jute fiber used in polymer composites. *Journal of Composites Science*, 4(3). <https://doi.org/10.3390/jcs4030132>
- Shekhter, A. B., Fayzullin, A. L., Vukolova, M. N., Rudenko, T. G., Osipycheva, V. D., & Litvitsky, P. F. (2017). Medical Applications of Collagen and Collagen-Based Materials. *Current Medicinal Chemistry*, 26(3), 506–516. <https://doi.org/10.2174/0929867325666171205170339>
- Shrestha, A. K., & Halley, P. J. (2014). Starch Modification to Develop Novel Starch-Biopolymer Blends: State of Art and Perspectives. In *Starch Polymers*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53730-0.00022-1>

-
- Siddaramaiah, Raj, B., & Somashekar, R. (2004). Structure-property relation in polyvinyl alcohol/starch composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(1), 630–635. <https://doi.org/10.1002/app.13194>
- Sin, L. T., Rahman, W. A. W. A., Rahmat, A. R., & Samad, A. A. (2010). Computational modeling and experimental infrared spectroscopy of hydrogen bonding interactions in polyvinyl alcohol-starch blends. *Polymer*, 51(5), 1206–1211. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.01.021>
- Singh, N., Hui, D., Singh, R., Ahuja, I. P. S., Feo, L., & Fraternali, F. (2017a). Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications. *Composites Part B: Engineering*, 115, 409–422. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.09.013>
- Singh, N., Hui, D., Singh, R., Ahuja, I. P. S., Feo, L., & Fraternali, F. (2017b). Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications. *Composites Part B: Engineering*, 115, 409–422. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.09.013>
- Singh, S., Gaikwad, K. K., Park, S. II, & Lee, Y. S. (2017). Microwave-assisted step reduced extraction of seaweed (*Gelidiella acerosa*) cellulose nanocrystals. *International Journal of Biological Macromolecules*, 99, 506–510. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.004>
- Siró, I., & Plackett, D. (2010a). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. In *Cellulose* (Vol. 17, Issue 3, pp. 459–494). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9405-y>
- Siró, I., & Plackett, D. (2010b). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. In *Cellulose*, 17(3), 459–494. Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9405-y>
- Snelders, J., Dornez, E., Benjelloun-Mlayah, B., Huijgen, W. J. J., de Wild, P. J., Gosselink, R. J. A., Gerritsma, J., & Courtin, C. M. (2014). Biorefining of wheat straw using an acetic and formic acid based organosolv

-
- fractionation process. *Bioresource Technology*, 156, 275–282.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.069>
- Sreekumar, P. A., Manirul Haque, S. K., Afzal, H. M., Sadique, Z., & Al-Harthi, M. A. (2019a). Preparation and characterization of microcellulose reinforced polyvinyl alcohol/starch biocomposites. *Journal of Composite Materials*, 53(14), 1933–1939.
<https://doi.org/10.1177/0021998318816437>
- Sreekumar, P. A., Manirul Haque, S. K., Afzal, H. M., Sadique, Z., & Al-Harthi, M. A. (2019b). Preparation and characterization of microcellulose reinforced polyvinyl alcohol/starch biocomposites. *Journal of Composite Materials*, 53(14), 1933–1939.
<https://doi.org/10.1177/0021998318816437>
- Sreekumar, P. A., Manirul Haque, S. K., Afzal, H. M., Sadique, Z., & Al-Harthi, M. A. (2019c). Preparation and characterization of microcellulose reinforced polyvinyl alcohol/starch biocomposites. *Journal of Composite Materials*, 53(14), 1933–1939.
<https://doi.org/10.1177/0021998318816437>
- Sreekumar, P. A., Manirul Haque, S. K., Afzal, H. M., Sadique, Z., & Al-Harthi, M. A. (2019d). Preparation and characterization of microcellulose reinforced polyvinyl alcohol/starch biocomposites. *Journal of Composite Materials*, 53(14), 1933–1939.
<https://doi.org/10.1177/0021998318816437>
- Stojceska, V., & Ainsworth, P. (2008). The effect of different enzymes on the quality of high-fibre enriched brewer's spent grain breads. *Food Chemistry*, 110(4), 865–872.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.02.074>
- Syafri, E., Jamaluddin, Wahono, S., Irwan, A., Asrofi, M., Sari, N. H., & Fudholi, A. (2019). Characterization and properties of cellulose microfibers from water hyacinth filled sago starch biocomposites. *International Journal of*

Biological Macromolecules, 137, 119–125.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.174>

Tajima, K., Imai, T., Yui, T., Yao, M., & Saxena, I. (2022a). Cellulose-synthesizing machinery in bacteria. In *Cellulose* (Vol. 29, Issue 5, pp. 2755–2777). Springer Science and Business Media B.V.
<https://doi.org/10.1007/s10570-021-04225-7>

Tajima, K., Imai, T., Yui, T., Yao, M., & Saxena, I. (2022b). Cellulose-synthesizing machinery in bacteria. In *Cellulose*, 29(5), 2755–2777). Springer Science and Business Media B.V.
<https://doi.org/10.1007/s10570-021-04225-7>

Tang, X., & Alavi, S. (2011). Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. In *Carbohydrate Polymers*, 85(1), 7–16).
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.01.030>

Taniguchi¹, T., & Okamura², K. (1998). New Films Produced from Microfibrillated Natural Fibres. In *Polymer International*, 47.

Tarique, J., Sapuan, S. M., & Khalina, A. (2021). Effect of glycerol plasticizer loading on the physical, mechanical, thermal, and barrier properties of arrowroot (*Maranta arundinacea*) starch biopolymers. *Scientific Reports*, 11(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-93094-y>

Tavares, K. M., Campos, A. de, Luchesi, B. R., Resende, A. A., Oliveira, J. E. de, & Marconcini, J. M. (2020a). Effect of carboxymethyl cellulose concentration on mechanical and water vapor barrier properties of corn starch films. *Carbohydrate Polymers*, 246.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116521>

Tavares, K. M., Campos, A. de, Luchesi, B. R., Resende, A. A., Oliveira, J. E. de, & Marconcini, J. M. (2020b). Effect of carboxymethyl cellulose concentration on mechanical and water vapor barrier properties of corn

- Teodorescu, M., Bercea, M., & Morariu, S. (2019). Biomaterials of PVA and PVP in medical and pharmaceutical applications: Perspectives and challenges. In *Biotechnology Advances*, 37(1), 109–131. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.11.008>
- Tian, H., Yan, J., Rajulu, A. V., Xiang, A., & Luo, X. (2017). Fabrication and properties of polyvinyl alcohol/starch blend films: Effect of composition and humidity. *International Journal of Biological Macromolecules*, 96, 518–523. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.12.067>
- Tian, Y., Zhu, P., Zhou, M., Lin, Y., & Cheng, F. (2020). Effect of Microfibrillated Cellulose Loading on Physical Properties of Starch/Polyvinyl Alcohol Composite Films. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 35(4), 825–831. <https://doi.org/10.1007/s11595-020-2326-1>
- Trache, D., Hussin, M. H., Hui Chuin, C. T., Sabar, S., Fazita, M. R. N., Taiwo, O. F. A., Hassan, T. M., & Haafiz, M. K. M. (2016a). Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application—A review. In *International Journal of Biological Macromolecules*, 93, 789–804. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.09.056>
- Trache, D., Hussin, M. H., Hui Chuin, C. T., Sabar, S., Fazita, M. R. N., Taiwo, O. F. A., Hassan, T. M., & Haafiz, M. K. M. (2016b). Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application—A review. In *International Journal of Biological Macromolecules*, 93, 789–804. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.09.056>
- Venkatesh, M. S., & Raghavan, G. S. V. (2004). An overview of microwave processing and dielectric properties of agri-food materials. In *Biosystems Engineering* 88(1), 1–18. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2004.01.007>

-
- Ventura-Cruz, S., & Tecante, A. (2021a). Nanocellulose and microcrystalline cellulose from agricultural waste: Review on isolation and application as reinforcement in polymeric matrices. In *Food Hydrocolloids*, 118. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106771>
- Ventura-Cruz, S., & Tecante, A. (2021b). Nanocellulose and microcrystalline cellulose from agricultural waste: Review on isolation and application as reinforcement in polymeric matrices. In *Food Hydrocolloids*, 118. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106771>
- Vong, W. C., & Liu, S. Q. (2017). Changes in volatile profile of soybean residue (okara) upon solid-state fermentation by yeasts. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 97(1), 135–143. <https://doi.org/10.1002/jsfa.7700>
- Wang, S., Lu, A., & Zhang, L. (2016). Recent advances in regenerated cellulose materials. In *Progress in Polymer Science*, 53, 169–206. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.07.003>
- Wang, W., Gao, H., Jin, S., Li, R., & Na, G. (2019). The ecotoxicological effects of microplastics on aquatic food web, from primary producer to human: A review. In *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 173, 110–117. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.01.113>
- Wattanakornsiri, A., & Tongnunui, S. (n.d.). Sustainable green composites of thermoplastic starch and cellulose fibers Environmental management View project Microplastic, Plastic Debris and Its Impacts on the Freshwater and Terrestrial Ecosystems of Khwae Noi River Watershed, Kanchanaburi Province View project Sustainable green composites of thermoplastic starch and cellulose fibers. In *Songklanakarin J. Sci. Technol* (Vol. 36, Issue 2). <http://www.sjst.psu.ac.th>
- Yi, T., Zhao, H., Mo, Q., Pan, D., Liu, Y., Huang, L., Xu, H., Hu, B., & Song, H. (2020). From cellulose to cellulose nanofibrils—a comprehensive review

-
- of the preparation and modification of cellulose nanofibrils. *Materials*, 13(22), 1–32. <https://doi.org/10.3390/ma13225062>
- Yurong, G., & Dapeng, L. (2020). Preparation and characterization of corn starch/PVA/glycerol composite films incorporated with ϵ -polylysine as a novel antimicrobial packaging material. *E-Polymers*, 20(1), 154–161. <https://doi.org/10.1515/epoly-2020-0019>
- Zhou, P., Luo, Y., Lv, Z., Sun, X., Tian, Y., & Zhang, X. (2021a). Melt-processed poly (vinyl alcohol)/corn starch/nanocellulose composites with improved mechanical properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 183, 1903–1910. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.011>
- Zhou, P., Luo, Y., Lv, Z., Sun, X., Tian, Y., & Zhang, X. (2021b). Melt-processed poly (vinyl alcohol)/corn starch/nanocellulose composites with improved mechanical properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 183, 1903–1910. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.011>
- Zhu, S., Wu, Y., Yu, Z., Chen, Q., Wu, G., Yu, F., Wang, C., & Jin, S. (2006). Microwave-assisted Alkali Pre-treatment of Wheat Straw and its Enzymatic Hydrolysis. *Biosystems Engineering*, 94(3), 437–442. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2006.04.002>

X. ANEXOS

10.1 Constancias de participación en congresos:





Otorgan el presente

RECONOCIMIENTO

a

Erik Gómez Hernández

Por la presentación del trabajo **"Desarrollo y caracterización de películas de almidón termoplástico, reforzadas con nanocelulosa; producida a partir de bagazo de cebada"**, cuya autoría se comparte con: *C.A. Gómez, J. Castro, P. González, O. Sandoval y B.E. Jiménez*, misma que se efectuó de manera virtual, durante el **V Seminario Regional de Materiales Avanzados**, organizado por el Cuerpo Académico de Materiales Avanzados perteneciente al Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales del 6 al 8 de octubre de 2021.

Mineral de la Reforma, Hgo., 7 de octubre de 2021.

Atentamente

"Amor, Orden y Progreso"



Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
Director del ICBI

Dr. Ventura Rodríguez Lugo
Líder del Cuerpo Académico de
Materiales Avanzados

Dr. Félix Sánchez De Jesús
Jefe de AACTyM

 Número de control: ICBI-AACTyM/2029

AMIDIQ

Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C.



XLIII Encuentro Nacional de la AMIDIQ
"La Ingeniería Química,
la Sostenibilidad y la Economía Circular"

La Academia Mexicana de Investigación y Docencia
en Ingeniería Química A.C.

otorga el presente

RECONOCIMIENTO

a:


Erik Gómez Hernández, Carlos Alberto Gómez Aldapa, Javier Castro Rosas, Otilio Arturo Acevedo Sandoval,
Rosa Ángela Vázquez García,, Pablo González Morones, Ernesto Hernández Hernández

Por la presentación del trabajo en modalidad cartel:

Obtención y caracterización de películas de almidón de maíz termoplástico, reforzadas con
nanocelulosa producida a partir de bagazo de cebada.

ID: 173

XLIII Encuentro Nacional de la AMIDIQ
Puerto Vallarta, Jal., México. 23 al 26 de agosto de 2022


Dr. Jorge Ramón Robledo Ortiz
PRESIDENTE DE LA AMIDIQ Y DEL COMITÉ ORGANIZADOR


Dr. Tomás Viveros García
PRESIDENTE DEL COMITÉ TÉCNICO



Latin Food 2022
10th Food Science,
Biotechnology & Safety Congress
Asociación Mexicana de Ciencias de los Alimentos S.C.
MEXICAN ASSOCIATION OF FOOD SCIENCE

Mexican Association of Food Science

This certificate is presented to:

Gómez, Erik; Gómez, Carlos A.; González, P; Castro, J; Acevedo, O; Hernández, E; Rosa A.

In recognition for the oral presentation of the work entitled:

**Valorization of brewery spent grain fibers; as an alternative source for
the production of nanocellulose**

at the 10th Food Science, Biotechnology and Safety Congress Latin Food 2022
which took place on November 16-18 in Puebla, Mexico.





Dr. Rosa María Rodríguez Jasso
President of AMECA

Dr. Gilber Vela Gutiérrez
President of the Organizing Committee

Dr. Celeste C. Ibarra Herrera
President of the Scientific Committee

Article

High-Energy Milling as a Pre-Treatment Alternative for Lignocellulosic Fibers Derived from Brewer's Spent Grain

Erik Gomez-Hernandez ¹, Ernesto Hernández-Hernández ², Javier Castro-Rosas ³ , Rosa A. Vázquez-García ⁴ , Arturo Cadena-Ramírez ⁵ , Brenda E. Jiménez-Villeda ⁶ and Carlos A. Gomez-Aldapa ^{3,*} 

¹ Doctorado en Ciencias Ambientales, Área Académica de Química-ICBI, Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma 42184, Hidalgo, Mexico; go111626@uaeh.edu.mx

² Departamento de Materiales Avanzados, Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Ing. Enrique Reyna H. No. 140, Col. San José de los Cerritos, Saltillo 25294, Coahuila, Mexico; ehernandez@ciqa.edu.mx

³ Área Académica de Química-ICBI, Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma 42184, Hidalgo, Mexico; jcastro@uaeh.edu.mx

⁴ Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales-ICBI, Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma 42184, Hidalgo, Mexico

⁵ Programa de Ingeniería Biomedica, Universidad Politécnica de Pachuca, Carretera Pachuca-Cd. Sahagún Km. 20 Ex-Hacienda de Santa Bárbara, Zempoala 43830, Hidalgo, Mexico; arturocadena@upp.edu.mx

⁶ Tecnológico Nacional de México Campus Occidente, Paseo del Agravismo 2000, Car. Mixquiahuala-Tula, Km. 2.5, Mixquiahuala de Juárez 42700, Hidalgo, Mexico; bjimenez@itsoeh.edu.mx

* Correspondence: cgomez@uaeh.edu.mx

Abstract: The objective of this study was to evaluate how high-energy milling affects the structural, thermal, and morphological properties of brewer's spent grain fibers over time. The researchers determined the chemical composition of the samples using TAPPI techniques, particle size analysis, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), and X-ray diffraction (XRD). The samples displayed distinct morphologies and particle sizes depending on the treatment duration. The sample treated for 120 min (T120) showed the smallest particle size (19.4 µm). FTIR spectra revealed that the mechanical treatment strongly disrupted the structure of hemicellulose. The thermal stability of the samples decreased because of the applied treatment. Mechanical milling also fully eliminated the crystalline structure of cellulose in the samples. These findings indicate that high-energy milling holds strong potential as a pre-treatment method for the valorization of lignocellulosic residues.

Keywords: agro-industrial residue; brewery spent grain; high-energy ball milling; lignocellulosic fiber; pretreatment



Academic Editor: Luis Alves

Received: 9 February 2025

Revised: 26 March 2025

Accepted: 2 April 2025

Published: 24 April 2025

Citation: Gomez-Hernandez, E.; Hernández-Hernández, E.; Castro-Rosas, J.; Vázquez-García, R.A.; Cadena-Ramírez, A.; Jiménez-Villeda, B.E.; Gomez-Aldapa, C.A. High-Energy Milling as a Pre-Treatment Alternative for Lignocellulosic Fibers Derived from Brewer's Spent Grain. *Polymers* **2025**, *17*, 1156. <https://doi.org/10.3390/polym17091156>

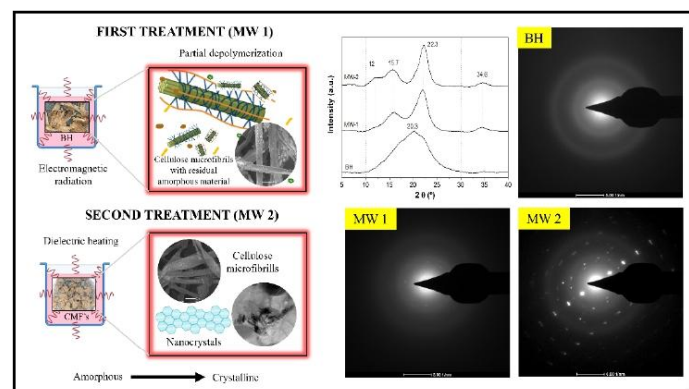
Copyright: © 2025 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Brewer's spent grain (BSG) represents the most abundant lignocellulosic waste in the brewing industry, accounting for 85% of the total waste produced. Breweries generate approximately 6.2 kg of BSG per hectoliter of beer [1]. In 2018, global production of BSG reached 38.8 million tons [2]. Currently, 70% of BSG serves as feed for cattle, poultry, and chickens; 10% supports gas production; and the remaining 20% ends up in landfills, releasing millions of tons of CO₂ greenhouse gases [3]. Researchers have identified cellulose, hemicellulose, lignin, lipids, and a small protein fraction as BSG's main components. Its composition depends on both raw materials and processing steps.

TRANSFORMING AMORPHOUS CELLULOSE INTO CRYSTALLINE FORM USING MICROWAVE IRRADIATION IN A NON-REACTIVE MEDIUM

Graphical abstract



Abstract

This research investigated how microwaves transform amorphous cellulose from agro-industrial waste of barley husks (BH's) into its crystalline form. The process involves two consecutive microwave (MW) treatments of pure BH's, which show an amorphous halo at 20.3° in 2θ and have a low cellulose concentration (12.86% by weight). After the first treatment (MW-1), the cellulose concentration increases 3.7 times, enabling the extraction of cellulose microfibrils (CM's) with a crystallinity index (CrI) of 68.27%. The second MW treatment (MW-2) further increases cellulose concentration (by 1.7 times compared to MW-1), raising the CrI to 91.04% and promoting the formation of type II cellulose crystals (CII). The results indicate that during MW-1, the extraction and purification of CM's dominate, consuming most of the MW energy. In contrast, during MW-2, which processes the CM's from MW-1, energy is mainly used to complete the purification of CM's and encourage the structural reorganization of amorphous regions, thereby increasing the material's crystallinity. This MW treatment provides a novel and alternative method to traditional MW processes with alkaline or acidic substances, which tend to degrade the amorphous regions of cellulose and extract its crystalline fraction as nanocrystals.

Keywords: Barley husk, Microwave, cellulose, cellulose microfibrils, crystalline phase, non-reactive medium.

1. Introduction