



DESARROLLO DE UN BIOPOLÍMERO CELULÓSICO A PARTIR DE PERGAMINO DE
CAFÉ REFORZADO CON NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE Y SUS POTENCIALES
APLICACIONES

JUAN ESTEBAN HENAO RODRÍGUEZ

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MANIZALES

FACULTAD DE INGENIERÍA

MAESTRÍA EN INGENIERÍA

MANIZALES

2022

DESARROLLO DE UN BIOPOLÍMERO CELULÓSICO A PARTIR DE PERGAMINO DE
CAFÉ REFORZADO CON NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE Y SUS POTENCIALES
APLICACIONES

Autor

JUAN ESTEBAN HENAO RODRÍGUEZ

Ingeniero Mecatrónico

Proyecto de grado para optar al título de Magíster en Ingeniería

Director

Dr. César Leandro Londoño Calderón

Codirector

Dr. Efraín Eduardo Trujillo de los Ríos

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MANIZALES

FACULTAD DE INGENIERÍA

MAESTRÍA EN INGENIERÍA

MANIZALES

2022

DEDICATORIA

*A mi familia, por todo lo que han sacrificado
para apoyarme en mi desarrollo personal,
académico y profesional, así como
por su amor incondicional.*

Toda la gloria sea para Dios

AGRADECIMIENTOS

Agradecer en primer lugar a Dios por ser fuente de inspiración, por iluminar mi camino, y por darle sentido a mi vida. De manera muy especial agradecer a mi familia por la comprensión, por el cariño, y el apoyo incondicional a todo momento. Particularmente, a mi madre y a mi padre por darme la vida, por educarme, y por todos los sacrificios que han hecho para permitirnos a mi junto con mi hermana salir adelante. Asimismo, a mi hermana por su afectuosidad y por alentarme a continuar en momentos de dificultad.

Hacer una mención especial a mi director de tesis el Dr. César Leandro Londoño Calderón por orientarme en el desarrollo de este trabajo de investigación, por sus enseñanzas, por toda la tolerancia y paciencia que me tuvo estos dos años, y que nada de esto hubiese sido posible sin su gestión y acompañamiento constante. A mi codirector de tesis el Dr. Efraín Eduardo Trujillo de los Ríos le agradezco por todo el apoyo brindado y por sus mensajes de aliento. Agradezco también al Mag. Daniel Fernando Hincapié Rojas, al Dr. Daniel Escobar Rincón, al Mag. César Augusto Álvarez Vargas, a la Lic. Dariana Geraldine Erazo Rondón, al Ing. Carlos Arturo Ibarra Muñoz, a la Ing. Juliana López Guzmán, a los estudiantes Carla, Jerson, Tayron, Diana, y Natalia, y a todos aquellos quienes con su conocimiento y esfuerzo aportaron su granito de arena en la consecución de este proyecto.

Tomar la decisión de hacer la maestría no sólo me permitió ampliar mis conocimientos, sino que además me permitió conseguir mi primer empleo como Joven Investigador, así como llevar a cabo una pasantía de investigación en la ciudad de Querétaro, México. Por ello, agradezco de manera muy especial a la Universidad Autónoma de Manizales (UAM) por propiciar espacios para la investigación y disponer recursos humanos, científicos, y tecnológicos para llevar a buen término todas las actividades de ciencia, tecnología e innovación que se adelantan en el recinto educativo. De igual manera, agradezco al programa DELFIN, al Centro de Investigaciones y de Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV), a la Dra. Astrid Lorena Giraldo Betancur, al QFB. Martín Adelaido Hernández Landaverde, y a la M en C. Reina Araceli Mauricio Sánchez por la instrucción y todas las enseñanzas que recibí de su parte durante el tiempo que residí en tan bello país, una experiencia muy enriquecedora tanto a nivel personal como profesional.

De igual manera, dar un agradecimiento al Mag. Iván Gerardo Cely de la Universidad Tecnológica Nacional, Sede Río Gallegos (Argentina) por las imágenes SEM facilitadas. Asimismo, hacer un reconocimiento al Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales (UNAL), a los Laboratorios de Mecánica Computacional, de Materiales y de Máquinas de la UAM por los análisis facilitados para elaborar la caracterización de los materiales desarrollados en el presente trabajo.

Agradecimientos muy especiales a la Alcaldía de Manizales y a la universidades del programa Manizales Campus Universitario, que financiaron parte de la investigación desarrollada, así como un porcentaje de la matrícula de Maestría: “Esta investigación recibió apoyo del Fondo de Becas de Investigación Manizales + Innovadora, creado por la Alcaldía de Manizales y Manizales Campus Universitario. Las opiniones, tesis y argumentos expresados son de propiedad exclusiva de el/los autores y no representan el punto de vista de la Alcaldía de Manizales ni de ninguna de las instituciones que hacen parte del programa Manizales Campus Universitario”.

RESUMEN

La contaminación por plásticos es actualmente una de las principales problemáticas ambientales en el mundo. Debido a su naturaleza no biodegradable estos se acumulan en el ambiente y provocan serias alteraciones en los ecosistemas. Por tanto, es preciso desarrollar materiales alternativos a los plásticos tradicionales, y es aquí donde los residuos agroindustriales cobran una notoria importancia. Este tipo de residuos son generados como resultado del cultivo y procesamiento de los bienes producidos en actividades agropecuarias, y por lo general suelen ser desperdiciados, desaprovechados, y carecen de valor comercial. En ese sentido, se planteó el desarrollo de un biopolímero a partir del pergamino de café, mediante la optimización de los procesos de: (a) la extracción química de las microfibras de celulosa de este material, (b) la incorporación de dichas fibras en matrices de almidón de yuca, (c) la incorporación de nanopartículas de sílice obtenidas de la cascarilla del arroz en el polímero previamente mencionado, y (d) la caracterización morfológica, estructural, óptica, mecánica, y de propiedades de barrera de los materiales obtenidos y cada una de las fases del proceso. De ello se obtuvo que el pergamino debe ser tratado en tres hidrólisis: (1) HNO_3 ac. 5% (v/v), (2) NaOH ac. 3% (m/v), y (3) $\text{NaClO}:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}$ al (2:2:96)%m, durante 120 min, 45 min y 30 min respectivamente, a temperatura y agitación constante de 80°C y 1000 r/min, a calentamiento por reflujo. Las películas desarrolladas mostraron un aumento considerable en el esfuerzo máximo y la elongación a la ruptura soportados con la incorporación de las microfibras de celulosa (173% y 259%, respectivamente) y de las nanopartículas de sílice (94% y 120%, respectivamente). Finalmente, los materiales desarrollados a lo largo del trabajo fueron analizados y caracterizados por técnicas SEM, XRD, TGA, UV-Vis, UTM y FTIR, en los que se verificó la evolución del material a través del tiempo.

Palabras Clave: Biopolímero, Lignocelulosa, Pergamino de Café, Nanopartículas de Sílice, Residuos agroindustriales.

ABSTRACT

Plastic pollution is currently one of the main environmental problems in the world. Due to their non-biodegradable nature, they accumulate in the environment and cause serious alterations in ecosystems. Therefore, it is necessary to develop alternative materials to traditional plastics, and it is here where agro-industrial waste becomes important. This type of waste is generated because of the cultivation and processing of goods produced in agricultural activities, and generally tends to be wasted, and has no commercial value. In this sense, the development of a biopolymer from coffee parchment was proposed, by optimizing the processes of: (a) the chemical extraction of the cellulose microfibrils of this material, (b) the incorporation of these fibrils in cassava starch matrices, (c) the incorporation of silica nanoparticles obtained from rice husk in the previously mentioned polymer, and (d) the morphological, structural, optical, mechanical, and barrier properties characterization of the materials obtained and each of the phases of the process. From this, it was obtained that the parchment should be treated in three hydrolysis: (1) HNO₃ aq. 5%(v/v), (2) NaOH aq. 3%(w/v), and (3) NaClO:CH₃COOH: H₂O at (2:2:96) %wt., for 120 min, 45 min and 30 min respectively, at temperature and constant agitation of 80°C and 1000 r/min, at reflux heating. The developed films showed a considerable increase in the maximum stress and elongation at break supported with the incorporation of the cellulose microfibrils (173% and 259%, respectively) and silica nanoparticles (94% and 120%, respectively). Finally, the materials developed throughout the work were analyzed and characterized by SEM, XRD, TGA, UV-Vis, UTM and FTIR techniques, in which the evolution of the material through time was verified.

Keywords: Biopolymer, Lignocellulose, Coffee Parchment, Silica Nanoparticles, Agro-industrial Wastes.

CONTENIDO

1	PRESENTACIÓN	17
2	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	20
2.1	DESCRIPCIÓN DEL ÁREA PROBLEMÁTICA	20
2.2	FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	22
2.3	JUSTIFICACIÓN	23
3	ANTECEDENTES	26
4	OBJETIVOS	32
4.1	OBJETIVO GENERAL	32
4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
5	REFERENTE CONCEPTUAL	33
5.1	BIOPOLÍMEROS	33
5.2	RESIDUOS AGROINDUSTRIALES	35
5.3	PERGAMINO DE CAFÉ	37
5.4	ALMIDÓN	38
5.5	NANOPARTÍCULAS	39
6	REFERENTE TEÓRICO	40
6.1	EXTRACCIÓN QUÍMICA DE MICROFIBRAS DE CELULOSA	40
6.2	ELABORACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE ALMIDÓN DE YUCA	41
6.2.1	Método De Colada De Polímeros	41
6.2.2	Gelatinización del almidón	43
6.2.3	Incorporación del nanosílice en las películas plásticas	43
7	METODOLOGÍA	45
7.1	MATERIALES	45
7.2	EXTRACCIÓN DE MICROFIBRAS DE CELULOSA DEL PERGAMINO DE CAFÉ	46

7.2.1	Hidrólisis Ácida	47
7.2.2	Hidrólisis Alcalina	49
7.2.3	Blanqueamiento	50
7.3	DESARROLLO DE PELÍCULAS DE ALMIDÓN DE YUCA VÍA GELATINIZACIÓN	51
7.4	CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	54
7.4.1	Análisis Termogravimétrico (TGA)	54
7.4.2	Gravimetría	55
7.4.3	Espectrofotometría Ultravioleta Visible (UV-Vis)	55
7.4.4	Difracción De Rayos X (XRD)	56
7.4.5	Micrografía Electrónica de Barrido (SEM)	57
7.4.6	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	58
7.4.7	Ensayos de Tracción	58
7.5	PROPIEDADES DE BARRERA	61
7.5.1	Permeabilidad al Vapor de Agua: ASTM E96	61
7.5.2	Ángulo de Contacto	62
7.5.3	Biodegradabilidad	64
7.5.4	Prueba de Oxidación de Manzana	64
7.6	ANÁLISIS ESTADÍSTICO	65
8	RESULTADOS	67
8.1	OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE LA CELULOSA	67
8.1.1	Análisis Composicional por Termogravimetría	67
8.1.2	Preexperimento	69
8.1.3	Hidrólisis Ácida	70
8.1.4	Hidrólisis Alcalina	73
8.1.5	Blanqueamiento	76
8.1.6	Detección de grupos funcionales por picos de absorbancia (UV-Vis)	77

8.1.7	Condiciones Óptimas Para La Extracción De Microfibras	80
8.2	ESTRUCTURA Y MORFOLOGÍA DEL PERGAMINO DE CAFÉ Y SUS DERIVADOS	80
8.2.1	Difracción de Rayos X (XRD)	80
8.2.2	Análisis SEM: Morfología Superficial	83
8.2.3	Estructura Vibracional Y Estequiometría (FTIR)	86
8.3	CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES	88
8.3.1	Almidón De Yuca	88
8.3.2	Nanopartículas De Dióxido De Silicio	90
8.4	PELÍCULAS DE ALMIDÓN DE YUCA, MICROCELULOSA Y NANOSÍLICE	92
8.4.1	Difracción de Rayos X (XRD)	92
8.4.2	Análisis SEM: Morfología Superficial	93
8.4.3	Estructura Vibracional: Análisis de FTIR	98
8.4.4	Propiedades Mecánicas: Ensayo a la Tracción	101
8.4.5	Permeabilidad Al Vapor De Agua	107
8.4.6	Ángulo de Contacto	110
8.4.7	Biodegradabilidad	112
8.4.8	Prueba de Oxidación de Manzana	113
9	CONCLUSIONES	115
10	RECOMENDACIONES	117
11	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120
12	ANEXOS	140
12.1	ANEXO A. MATERIAL FOTOGRÁFICO DE LOS EQUIPOS DE MEDICIÓN	140
12.2	ANEXO B. CÓDIGO EN MATLAB PARA ANÁLISIS DE PRUEBAS DE TENSIÓN	145
12.3	ANEXO C. VERIFICACIÓN DE LOS SUPUESTOS DEL ANOVA	149
12.4	ANEXO D. DATOS PRUEBAS MECÁNICAS	156

12.5	ANEXO E. PRUEBA DE PERMEABILIDAD	158
12.6	ANEXO F. PARTICIPACIÓN EN EVENTOS DE DIVULGACIÓN CIENTÍFICA	159
12.6.1	En la modalidad de ponencia	159
12.6.2	En la modalidad de póster	163
12.6.3	En calidad de evaluador	164
12.7	ANEXO G. ESTANCIA DE INVESTIGACIÓN DELFIN	166

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Extracción de Celulosa a Partir de Residuos Lignocelulósicos	31
Figura 2. Clasificación de los Polímeros Biodegradables según su Origen	33
Figura 3. Sección Longitudinal del Café Cereza	37
Figura 4. Método de Colada de Polímeros	42
Figura 5. Diagrama de Proceso. Películas de Almidón – Celulosa – Nanosílice	44
Figura 6. Extracción de Celulosa a partir del Pergamino de Café	46
Figura 7. Esquema del Calentamiento por Reflujo	49
Figura 8. Proceso de Elaboración del Biopolímero	52
Figura 9. Dimensiones de la probeta según ASTM D882	59
Figura 10. (a) Montaje de la prueba en el desecador, y (b) Preparación de los frascos	62
Figura 11. Montaje Experimental: Ángulo de Contacto	63
Figura 12. Vista en perspectiva del objetivo (lente), el soporte y la muestra	63
Figura 13. Vista superior de la escena: ángulo de contacto	64
Figura 14. Curva de Descomposición Térmica: Pergamino de Café	68
Figura 15. Pergamino (a) parcialmente hidrolizado, e (b) hidrolizado	70
Figura 16. Gráficos Estadísticos. Hidrólisis Ácida	73
Figura 17. Gráfica de interacción de efectos: hidrólisis alcalina	75
Figura 18. Gráfica de contorno: hidrólisis alcalina	75
Figura 19. Espectrograma UV-Vis: Hidrólisis ácida	78
Figura 20. Espectrogramas UV-Vis: HNO ₃ ac. (a) al 2.5%, y (b) al 5.0%(v/v)	78
Figura 21. Espectrograma UV-Vis: Hidrólisis Alcalina	79
Figura 22. Evolución del pergamino de café con los tratamientos químicos	80

Figura 23. Espectros XRD de: (a) Pergamino de Café, (b) Pergamino Hidrolizado, (c) Celulosa, (d) Celulosa Blanqueada (Tipo I β).	81
Figura 24. Micrografías SEM de: (a) pergamino, (b) pergamino hidrolizado, (c) celulosa natural, y (d) celulosa blanqueada	84
Figura 25. Gráficas de Distribución Diametral: Microfibras de Celulosa	85
Figura 26. FTIR: Evolución del pergamino con los tratamientos químicos	87
Figura 27. Espectro XRD: Almidón de Yuca	88
Figura 28. SEM y Curva de Distribución Granulométrica: Almidón de Yuca	89
Figura 29. XRD Nanopartículas de Dióxido de Silicio	90
Figura 30. SEM: Nanopartículas de Dióxido de Silicio	91
Figura 31. Histograma y Curva de Distribución de las Nanopartículas de Sílice	91
Figura 32. Espectros XRD: Películas de Almidón (A), Almidón Celulosa (B), Almidón Celulosa y Nanopartículas (C)	93
Figura 33. Micrografías SEM de las Películas de (a) Almidón, (b) Almidón Celulosa, y Gráficas de Distribución Diametral de (c) Protuberancias, y (d) Microfibras de Celulosa en la Matriz de Almidón	94
Figura 34. Comparación de Distribuciones de Tamaño: Gránulos vs. Protuberancias	95
Figura 35. Comparación de Distribuciones de Tamaño: Microfibras de Celulosa y Microfibras Incrustadas	97
Figura 36. SEM Película Almidón – Celulosa – Nanopartículas	98
Figura 37. Espectros FTIR de las películas de: (a) almidón de yuca, (b) almidón de yuca y microfibras de celulosa, y (c) almidón de yuca, microfibras de celulosa y nanopartículas de sílice	100
Figura 38. Curvas esfuerzo normal vs. Deformación normal unitaria: Películas (a) Almidón – Celulosa, (b) Almidón – Nanosílice	103
Figura 39. Curva Esfuerzo Normal vs. Deformación Normal Unitaria: Películas Almidón – Celulosa – Nanosílice	103
	xiii

Figura 40. Celulosa (%) vs Módulo Elástico vs Esfuerzo Último	104
Figura 41. Nanopartículas (%) vs Módulo Elástico vs Esfuerzo Último	105
Figura 42. Elongación a la Ruptura vs (a) % de celulosa, y (b) % de nanopartículas	106
Figura 43. (a) Variación del volumen de agua con respecto al tiempo, y (b) Gráfica de Intervalos WVP	109
Figura 44. Ángulo de Contacto vs. Tiempo de Exposición	111
Figura 45. Registro fotográfico: Prueba de Oxidación de la Manzana	113
Figura 46. Gráficas de supuestos. ANOVA Hidrólisis Ácida	151
Figura 47. Gráficas de supuestos. ANOVA Hidrólisis Alcalina	152
Figura 48. Gráficas de supuestos. ANOVA Películas de Almidón - Celulosa	153
Figura 49. Gráficas de supuestos. ANOVA Películas de Almidón – Nanosílice	154
Figura 50. Gráficas de supuestos. ANOVA Películas de Almidón – Celulosa – Nanosílice	155

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Producción Mundial de Plásticos (2015)	20
Tabla 2. Composición del Pergamino de Café según diversas fuentes	37
Tabla 3. Hidrólisis Ácida: Factores y Niveles	48
Tabla 4. Hidrólisis Alcalina: Factores y Niveles	49
Tabla 5. Blanqueamiento: Factores y Niveles	50
Tabla 6. Resumen: Diseños de Experimentos Propuestos	51
Tabla 7. ANOVA Películas de almidón con contenido de celulosa variable	53
Tabla 8. ANOVA Películas de almidón con contenido de nanosílice variable	53
Tabla 9. Experimento: Películas de Almidón Reforzadas con Microfibras de Celulosa y Nanosílice	53
Tabla 10. Formulaciones de las Películas Analizadas	56
Tabla 11. Métodos de verificación de supuestos elegidos	65
Tabla 12. Observaciones preexperimentales	69
Tabla 13. Observaciones experimentales. Hidrólisis Ácida	71
Tabla 14. Análisis de varianza: Hidrólisis Ácida	72
Tabla 15. Ecuación de regresión y coeficiente de determinación. Hidrólisis Ácida	72
Tabla 16. Observaciones Experimentales: Hidrólisis Alcalina	74
Tabla 17. Análisis de varianza: hidrólisis alcalina	74
Tabla 18. Ecuación de regresión y coeficiente de determinación. Hidrólisis Alcalina	74
Tabla 19. Observaciones Experimentales. Blanqueamiento	76
Tabla 20. Análisis de varianza: Blanqueamiento	76
Tabla 21. Parámetros de función de distribución: Diámetro de las Microfibras de Celulosa	85
Tabla 22. Modos vibracionales del Pergamino y la Celulosa	86

Tabla 23. Parámetros de función de distribución: Diámetro de gránulo del almidón de yuca	89
Tabla 24. Parámetros de función de distribución: Diámetro de las Nanopartículas de Sílice	92
Tabla 25. Parámetros de función de distribución: Diámetro de protuberancias	95
Tabla 26. Parámetros de función de distribución: Diámetro de las microfibras incrustadas	97
Tabla 27. Asignaciones de números de onda de las películas basadas en almidón de yuca	99
Tabla 28. Hipótesis propuestas	101
Tabla 29. Resultados promediados: Ensayos de Tensión	102
Tabla 30. Porcentajes de Ganancia/Pérdida de Propiedades Elásticas	105
Tabla 31. Resumen de la prueba: Volumen de Agua vs. Tiempo, y WVP	107
Tabla 32. Ángulo de Contacto: Películas de Almidón	110
Tabla 33. Prueba de compostaje	112
Tabla 34. Resultados ensayos de tensión: Películas Almidón Celulosa	156
Tabla 35. Resultados de los ANOVA. Películas Almidón Celulosa	156
Tabla 36. Observaciones Módulo Elástico. Películas Almidón Nanopartículas	157
Tabla 37. Resultados de los ANOVA. Películas Almidón Nanopartículas	157

1 PRESENTACIÓN

El acelerado crecimiento de la población a nivel mundial en las últimas décadas ha incrementado la demanda de recursos naturales, y a su vez, los ritmos de producción industrial. Con la finalidad de suplir dichas necesidades, grandes extensiones de terrenos que alguna vez albergaron ecosistemas naturales y bosques nativos son convertidos en campos de producción agropecuaria. Ello acarrea problemáticas ambientales como la pérdida de biodiversidad, el deterioro paisajístico y alteraciones en los ciclos naturales (Carabias et al., 2009). A ello se suma la contaminación generada por la disposición inadecuada de los residuos generados en el desarrollo de dichas actividades económicas (mejor conocidos como residuos agroindustriales). Por otra parte, los recursos hídricos son cada vez más escasos y su suministro se ve amenazado por el calentamiento global, los vertidos industriales y domésticos, la contaminación por plásticos y, más recientemente, el “fracking”¹ (Schweitzer & Noblet, 2018). Todo ello supeditado e impulsado por los hábitos de consumo de la sociedad moderna, los cuales se relacionan con un modelo económico lineal basado en el uso y el descarte, lo que propicia la explotación intensiva de la tierra y eventualmente, el agotamiento de los recursos naturales.

Particularmente, MacArthur (2017) afirma que cada año cerca de ocho millones de toneladas de plástico ingresan a los océanos, un flujo de desechos compuesto en su mayoría por envases para alimentos. En esencia, estos desechos no son biodegradables, por lo cual pueden acumularse durante años antes de comenzar a descomponerse. En cambio, cuando el plástico es expuesto al sol y a la acción mecánica de las olas y el viento, se producen unas partículas denominadas microplásticos que eventualmente ingresan en la cadena alimenticia, y de las cuales se ha detectado su presencia en muestras aleatorias de sangre humana, así como en los estómagos de especies marinas (Buteler, 2019; Leslie et al., 2022). Así pues, la investigación actual y futura debe enfocarse en el desarrollo de materiales alternativos al plástico, cuya producción, consumo y

¹ La fracturación hidráulica o fracking es una técnica que permite extraer el llamado gas de esquisto, un tipo de hidrocarburo no convencional que se encuentra literalmente atrapado en capas de roca, a gran profundidad. Luego de perforar hasta alcanzar la roca de esquisto, se inyecta a alta presión grandes cantidades de agua con aditivos químicos y arena para fracturar la roca y liberar el gas, metano. Cuando el gas comienza a fluir de regreso lo hace con parte del fluido inyectado a alta presión (Martins, 2013).

disposición final no genere impactos negativos sobre el medio ambiente, y preferiblemente, que los materiales empleados en su elaboración provengan de fuentes renovables, tales como los residuos agroindustriales.

Colombia es reconocido a nivel mundial, entre otras cosas, por su tradición cafetera. Exportaciones anuales cercanas a los 13 millones de sacos de 60 kilogramos de café verde, lo ubican como uno de los principales productores de café en el mundo (Federación Nacional de Cafeteros (FNC), 2021). Una considerable parte de su economía depende del cultivo, procesamiento, y comercialización del grano. No obstante, la semilla solo supone un pequeño porcentaje del fruto cultivado. El resto son residuos generados durante el proceso de transformación del café, equivalentes a cerca del 60% del fruto fresco (Rodríguez Valencia & Zambrano Franco, 2010). Sus usos son muy diversos y van desde la elaboración de alimentos y suplementos nutritivos hasta la producción de energía (Iriondo-DeHond et al., 2020). De igual manera, la naturaleza orgánica de estos residuos es aprovechada en la recuperación de sus constituyentes individuales, como es el caso de la celulosa, utilizada en un sinnúmero de procesos industriales.

El presente estudio propone el aprovechamiento del pergamino de café, un recurso obtenido en el proceso de la trilla, el cual se destaca por su composición lignocelulósica y alto poder calorífico. A tal efecto, se plantea el desarrollo de un biopolímero basado en almidón de yuca y microfibras de celulosa extraídas del pergamino por métodos químicos. Para llegar a ello, este trabajo se dividió en tres etapas, una por cada objetivo, así: 1) la optimización del proceso de obtención de la celulosa; 2) la formulación, desarrollo y estudio de las propiedades elásticas y de barrera del biopolímero, y; 3) la evaluación del efecto de la incorporación de nanopartículas de sílice sobre las propiedades mencionadas. De manera transversal, se llevó a cabo la caracterización estructural y morfológica de los precursores empleados y de los materiales elaborados en el estudio para la consecución de mismo.

Gran parte del estudio se basó en la planeación y ejecución de diseños experimentales, con la finalidad de establecer estadísticamente los niveles adecuados para la mejora significativa en los rendimientos de los procesos previamente mencionados. A tal efecto, los hallazgos y aseveraciones inferidas se soportaron en datos procedentes de diversos análisis practicados a los materiales objeto de estudio. Técnicas como la Difracción de Rayos-X (XRD), la Espectroscopía Infrarroja por

Transformada de Fourier (FT-IR), la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), la Espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-VIS), la Termogravimetría (TGA), y la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), permitieron establecer, entre otras cosas, la evolución de la cristalinidad, la morfología, la estructura estequiométrica, estabilidad térmica, datos con los cuales se consolidó el perfil composicional y se generó un mejor entendimiento de los fenómenos físicos asociados al estudio. Adicionalmente, se practicaron pruebas mecánicas, de barrera y de biodegradabilidad en base a las cuales quedó demostrada la influencia de las microfibras de celulosa y las nanopartículas en la flexibilización del material. Todo lo anterior, constituyó un aporte de evidencia confiable y concluyente para el presente trabajo, con un fuerte enfoque en el campo de la ingeniería de materiales. Este novedoso aprovechamiento del pergamino busca resaltar el potencial agrícola de Colombia, contribuir al mejoramiento del medio ambiente al proponer una alternativa al plástico convencional y reducir la liberación de carbono a la atmósfera. Igualmente, potenciar la economía local y la generación de empleo a largo plazo.

2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

2.1 DESCRIPCIÓN DEL ÁREA PROBLEMÁTICA

El plástico es empleado en la fabricación de envases para alimentos (artículos de un solo uso), aplicación que supuso alrededor del 36% de la producción mundial de plástico en el año 2015 (Ver Tabla 1). Para la misma época, aproximadamente el 47% de los residuos plásticos generados fueron envases plásticos (Geyer et al., 2017). Estos residuos deben ser seleccionados y clasificados apropiadamente para su posterior reciclaje, incineración o descarte como basura. No obstante, esta regla no siempre se cumple, lo que deriva en grandes flujos de desechos hacia vertederos o fuentes hídricas en el peor de los casos. Esta problemática se conoce como contaminación por plástico.

Tabla 1. Producción Mundial de Plásticos (2015)

Sector de Mercado	Producción de Plásticos		Generación de Residuos	
	Tg	%	Tg	%
Envases Plásticos	146	35,9%	141	46,7%
Transporte	27	6,6%	17	5,6%
Edificación y Construcción	65	16,0%	13	4,3%
Eléctrico / Electrónico	18	4,4%	13	4,3%
Productos de Consumo e Institucionales	42	10,3%	37	12,3%
Maquinaria Industrial	3	0,7%	1	0,3%
Textiles	59	14,5%	42	13,9%
Otros	47	11,5%	38	12,6%
Total	407	100%	302	100%

Adaptado de (Geyer et al., 2017)

La acumulación de objetos y partículas de plástico en el medio ambiente genera efectos adversos para la vida salvaje y sus hábitats, así como para poblaciones humanas. El principal problema radica en que estos materiales han sido desarrollados para vencer los procesos de descomposición natural (Moore, 2020). La capacidad de un material de descomponerse después de interacciones con elementos biológicos se conoce como biodegradabilidad (Goswami &

O'Haire, 2016). El tiempo de descomposición típico de un material para considerarse biodegradable es de tres años bajo condiciones biológicas naturales (Kyrikou & Briassoulis, 2007). Cabe aclarar que existen diferentes tipos de degradación, y se clasifican según las condiciones químicas y ambientales a las cuales sea sometido un material.

Los plásticos derivados del petróleo normalmente no son biodegradables; en su lugar son fotodegradables, es decir, se debilitan y desintegran en partículas minúsculas como resultado de su exposición a la radiación ultravioleta (Plastivida, 2007). Este proceso dependiendo del tipo de plástico puede tardar desde décadas hasta siglos para completarse, y se ve afectado en función de qué tan expuesto esté el material a la luz solar (Greenpeace, 2021). Por ejemplo, en el fondo marino una botella plástica tarda hasta 500 años en degradarse (Martínez, 2020). Con el tiempo, los microplásticos producto de dicho proceso son ingeridos por ciertas especies al confundirlos con alimento. Así lo deja saber Buteler (2019), quien advierte el impacto ambiental de dicha problemática y su incidencia en un sinnúmero de especies.

El desaprovechamiento de los residuos agroindustriales es otra problemática de especial atención. Estos son materiales orgánicos remanentes de actividades agropecuarias y del procesamiento y conversión de materias primas naturales en productos de consumo. Según Pérez & Vargas (2018), es posible capitalizar beneficios para el ambiente y la comunidad a través del reciclado y reutilización de estos residuos. Pese a ello, estos recursos son poco aprovechados por las actividades económicas responsables de su generación. En su lugar, son incinerados, depositados en vertederos o arrojados en cuerpos de aguas, carentes de tratamiento previo, lo que deteriora de sobremanera los ecosistemas naturales.

El pergamino de café es un residuo derivado del proceso de la trilla. Es además un material lignocelulósico que recubre la almendra de café, y dado su alto poder calorífico es usado ampliamente en Colombia como combustible en el proceso de secado del café, así como en torrefactoras o fábricas de café soluble (Oliviera et al., 2021; Portafolio, 2009; Rodríguez Valencia & Zambrano Franco, 2010). Si bien la generación de energía mediante incineración es una forma de aprovechamiento, el pergamino podría también ser útil en el desarrollo de productos y procesos sustentables.

2.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

Con la finalidad de dar solución a las problemáticas mencionadas, algunos investigadores han llevado a cabo estudios para evaluar la idoneidad de diversos materiales en la fabricación de biopolímeros (Ashter, 2016). Estos trabajos han identificado que la lignocelulosa tiene gran potencial en este tipo de aplicaciones, pues se puede obtener a partir de residuos agroindustriales (Ibrahim et al., 2019; Xia et al., 2021). En ese orden de ideas, se propone a continuación la pregunta de investigación: **¿Qué material se puede desarrollar a partir del pergamino de café dada su composición lignocelulósica, siempre que sirva como reemplazo al plástico convencional y constituya una alternativa de aprovechamiento ecológica?**

2.3 JUSTIFICACIÓN

En la actualidad, el deterioro ambiental es un tema crucial en la agenda de la mayoría de las naciones, pues afecta considerablemente la economía y la calidad de vida. Esto se debe principalmente a la actividad insostenible del ser humano sobre la tierra y sus recursos. Así mismo, se han identificado tres factores de deterioro críticos responsables del detrimento de la naturaleza: 1) el crecimiento demográfico; 2) los patrones de consumo, y; 3) los desarrollos tecnológicos; estos se refieren respectivamente a la creciente demanda de recursos por la población en aumento, a los hábitos y maneras en que el hombre hace uso de ellos, y a las herramientas que usa para su explotación (Carabias et al., 2009). Todo ello deriva en la sobreexplotación de los recursos naturales, el derroche y desperdicio de recursos, el deterioro de los ecosistemas y la alteración de los ciclos naturales, lo cual genera contaminación ambiental y eventualmente el agotamiento de los recursos necesarios para la supervivencia humana.

Dos temáticas en particular inspiraron la realización de este estudio: los prolongados periodos de tiempo que requieren los plásticos no biodegradables para desintegrarse y su impacto medioambiental, así como la deficiente gestión y disposición de los residuos agroindustriales. Por un lado, el consumo desmedido de plásticos genera una serie de residuos cuyo manejo no suele ser el más adecuado. Esto da pie a problemáticas como el aumento en la presencia de microplásticos en masas de agua dulce y salada, o el estrangulamiento de especies marinas al caer en trampas formadas por dichos residuos. En vista de ello, el Congreso de la República de Colombia estudia la posibilidad de implementar regulaciones y prohibiciones para limitar su comercialización e incentivar el desarrollo de materiales biodegradables alternativos (Semana, 2020).

Además de ajustarse a futuras regulaciones en materia de legislación, el desarrollo de este proyecto se alinea con algunas metas planteadas por cuatro de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), propuestos por la Organización de las Naciones Unidas (ONU) en el marco de la agenda 2030, particularmente los numerales 8.2, 9.4, 12.2, 12.5 y 14.1. Estos puntos hacen alusión a: 1) mejorar la productividad económica mediante la innovación; 2) usar los recursos con mayor eficacia y promover la adopción de tecnologías y procesos industriales limpios y ambientalmente racionales; 3) lograr la gestión sostenible y el uso eficiente de los recursos

naturales; 4) reducir considerablemente la generación de desechos y; 5) prevenir y reducir la contaminación marina; respectivamente.

La inadecuada gestión de los residuos generados por la actividad del ser humano obliga a las entidades gubernamentales a destinar recursos del erario para tratar dicho problema. Un informe de la fundación neerlandesa Changing Markets Foundation (2021) revela que en España se invierten entre 496 y 744 millones de euros al año para la limpieza de residuos plásticos abandonados en calles y playas del país. De la misma manera, varias naciones en el mundo invierten recursos estatales en conceptos similares. Por ende, es esencial concientizar a la población sobre la correcta disposición de los residuos plásticos, así como desarrollar alternativas biodegradables a partir de recursos renovables como los residuos agroindustriales. Esto último busca constituir una economía cuyos desperdicios sirvan de insumos en el desarrollo de otros procesos y/o productos.

El proceso productivo del café es un gran generador de residuos agroindustriales, particularmente de cisco de café, un recurso procedente del proceso de la trilla, en el cual se retira el pergamino y la película plateada del grano para dejar libre la almendra (Afanasjeva et al., 2018). Por cada gramo de café almendra procesado se producen aproximadamente 0.2 gramos de pergamino y película plateada (Rodríguez Valencia & Zambrano Franco, 2010). Si se considera que Colombia exportó 12.5 millones de sacos de 60 kg o 750 000 toneladas de café en el año 2020, se infiere que por esa cantidad se generaron aproximadamente 150 000 toneladas de cisco. En ese orden de ideas, se podría aprovechar la abundancia de este material, sumado a su naturaleza renovable y biológica, en el desarrollo de bioplásticos y/o biopolímeros.

El presente proyecto busca un uso novedoso del pergamino de café al ser empleado como base para la fabricación de biopolímeros biodegradables constituyendo una alternativa sostenible frente a los plásticos convencionales. Esencialmente, las siguientes tres razones justifican el uso del pergamino de café como elemento clave del estudio: 1) potencial aplicación en el desarrollo de bioplásticos; 2) recurso abundante en Colombia, y; 3) material de bajo costo. Se busca también determinar el efecto de incorporar nanopartículas como refuerzo en el biopolímero, pues hay evidencia científica de que estas mejoran su resistencia mecánica, así como su biodegradabilidad (Reddy et al., 2018; Souza & Fernando, 2016). Este estudio corresponde a un

proyecto de investigación científica en la modalidad de desarrollo experimental, pues se pretende elaborar un bioplástico incorporando conocimientos alcanzados y métodos desarrollados previamente por otros investigadores.

3 ANTECEDENTES

El plástico se define como un material natural o sintético elaborado a partir de una amplia gama de polímeros orgánicos, el cual se puede moldear mientras está blando y luego se fija en una forma rígida o ligeramente elástica. Los plásticos son materiales muy versátiles por su capacidad para ser moldeados, sus propiedades mecánicas, sus buenas propiedades de barrera (baja permeabilidad), su facilidad de fabricación, su ligereza, y resistencia a diferentes procesos de degradación según su estructura molecular. Las propiedades elásticas del plástico lo hacen un material ideal para aplicaciones en diversos ámbitos a nivel industrial, tales como la producción de: empaques, envases para alimentos, prendas de vestir, piezas para la industria automotriz y aeroespacial, por nombrar algunos ejemplos.

La mayoría de los plásticos comercializados en la actualidad son sintetizados a partir de hidrocarburos (derivados del petróleo). Estos por lo general son resistentes a la degradación natural, por lo que pueden llegar a tardar cientos de años en descomponerse en su totalidad. Así pues, el plástico desechado termina por acumularse en ecosistemas terrestres y marinos, lo que genera serias problemáticas ambientales como pérdida de biodiversidad, microplásticos en la cadena alimenticia, y deterioro paisajístico. De ahí que exista un creciente interés científico centrado en desarrollar plásticos biodegradables en reemplazo del plástico convencional. El factor económico es fundamental para que los nuevos materiales desarrollados entren a competir en el mercado de los plásticos, por tanto, debe considerarse el uso de materias primas abundantes, renovables y de bajo costo, así como optimizar los procesos establecidos para su producción.

Investigaciones recientes han demostrado que es factible fabricar plásticos a partir de polisacáridos como: la celulosa, el almidón, pectinas, entre otros, todos ellos presentes en materiales como fibras naturales, maderas, frutas y vegetales. Con un mundo sobrepoblado y recursos cada vez más escasos es inviable y poco ético destinar alimentos a propósitos menos esenciales que la nutrición, pues ello supone un riesgo para la seguridad alimentaria del ser humano, al tiempo que acarrea una mayor explotación de la tierra. Por otro lado, está la madera que se obtiene de los árboles, los cuales son responsables de generar de oxígeno, regular el clima, estabilizar terrenos, servir de hogar y proveer alimento a cientos de especies, además de

muchas otras funciones vitales para la conservación de la naturaleza y para la subsistencia. Entonces, el verdadero reto está en encontrar insumos cuyo uso no represente una contravención a los principios de la sostenibilidad ambiental.

En este punto, los residuos agroindustriales emergen como un excelente medio para la elaboración de bioplásticos, pues son materiales renovables cuyo costo por lo regular es mínimo o nulo. Los residuos agroindustriales son todos aquellos recursos remanentes orgánicos e inorgánicos provenientes de la industria agropecuaria (agricultura, ganadería, silvicultura, piscicultura y avicultura) y del procesamiento de los bienes que esta produce. Muchas empresas desechan estos subproductos porque o no tienen la infraestructura necesaria para su aprovechamiento, o desconocen cómo obtener un beneficio útil de estos, o simplemente no les interesan. De ahí que exista una buena oportunidad de negocio en investigar e implementar métodos para su explotación, tal como en el desarrollo de bioproductos o en la generación de bioenergía.

Colombia ha sido por tradición uno de los mayores exportadores de café en el mundo, reconocido internacionalmente por las notas suaves que ofrece el sabor de su bebida. Asimismo, las exportaciones de café ocupan un renglón importante en el producto interno bruto (PIB) de la nación sudamericana. Con cerca de un millón de hectáreas de café sembradas en Colombia las exportaciones en promedio superan los diez millones de sacos cada año. En iguales proporciones el procesamiento del café genera una serie de residuos agroindustriales que son empleados particularmente en la producción de suplementos nutricionales, abonos orgánicos, energía, además de otros bienes y servicios.

El pergamino de café es uno de los tantos residuos generados en el proceso de transformación del café, el cual se origina junto con la almendra al momento del trillado. Su volumen de producción anual, su composición lignocelulósica, y su bajo costo, lo convierte en un material ideal para el desarrollo de biopolímeros rentables y competitivos con los precios habituales de sus homólogos plásticos. En consecuencia, se han adelantado algunos estudios donde se plantean algunas aplicaciones para el pergamino basadas en su composición química y los recursos que se pueden derivar de este.

En particular, se ha analizado la posibilidad de elaborar suplementos alimenticios a partir de la síntesis de ciertos compuestos útiles presentes en el pergamino de café. Acosta-Fernandez et al. (2020), por su parte, emplearon el pergamino de café en la síntesis de xilano (a través de autohidrólisis), el cual usaron como precursor de xilooligosacáridos (oligosacáridos con efectos prebióticos) en reactores de tanque agitado y biorreactores de membrana, además de medir la eficiencia de dichos procesos. También se han propuesto otros métodos para la recuperación de compuestos bioactivos, como es el caso de Aguilera et al. (2019), quienes establecieron un método amigable con el medio ambiente para la extracción asistida por calor de compuestos fenólicos hallados en el pergamino de café, ello con la intención de aprovechar sus propiedades antioxidantes y promotoras de salud. Bajo ese mismo enfoque, Benitez et al. (2019) concluyeron que el pergamino de café es un prometedor ingrediente funcional bajo en calorías para el enriquecimiento de fibra dietética, puesto que este confiere propiedades hipoglucémicas e hipolipemiantes a los alimentos. Ello debido a ciertas propiedades fisicoquímicas del pergamino, tales como: capacidad de retención de aceite, gelación y propiedades de hidratación. Además, se hace énfasis en que, para lograr el mejor rendimiento del pergamino como fibra dietética este debe ser previamente molido.

Además de sus usos como suplemento nutricional, también se ha documentado su uso en la producción de materiales con propiedades mejoradas. Tal es el caso de Reis et al. (2015), quienes desarrollaron compuestos a partir de polihidroxibutirato (un termoplástico biodegradable obtenido mediante fermentación bacteriana, con buena cristalinidad, permeabilidad baja o nula, y propiedades similares al polipropileno) obtenido de la caña de azúcar, reforzados con cascarilla y pergamino de café en diferentes proporciones de masa. Posteriormente, llevaron a cabo varias pruebas para medir diferentes propiedades de dichos compuestos, cuyos resultados revelan un mejoramiento de la estabilidad térmica y de la absorción de agua. Asimismo, cuando la proporción del refuerzo es del 20%, propiedades como la fuerza de ruptura, el módulo de elasticidad y la resistencia al impacto mejoran considerablemente.

Por otra parte, Mirón-Mérida et al. (2019) desarrollaron películas a partir de goma gellan reforzada con extracto fenólico enriquecido obtenido de pergamino de café con el objetivo de determinar la viabilidad del compuesto en envasado bioactivo de alimentos, es decir, que el envase en sí mismo preserva la integridad del alimento al combatir agentes biológicos o evitar su

proliferación. Seguidamente, encontraron un mejoramiento en las propiedades antifúngicas gracias a la incorporación del pergamino de café.

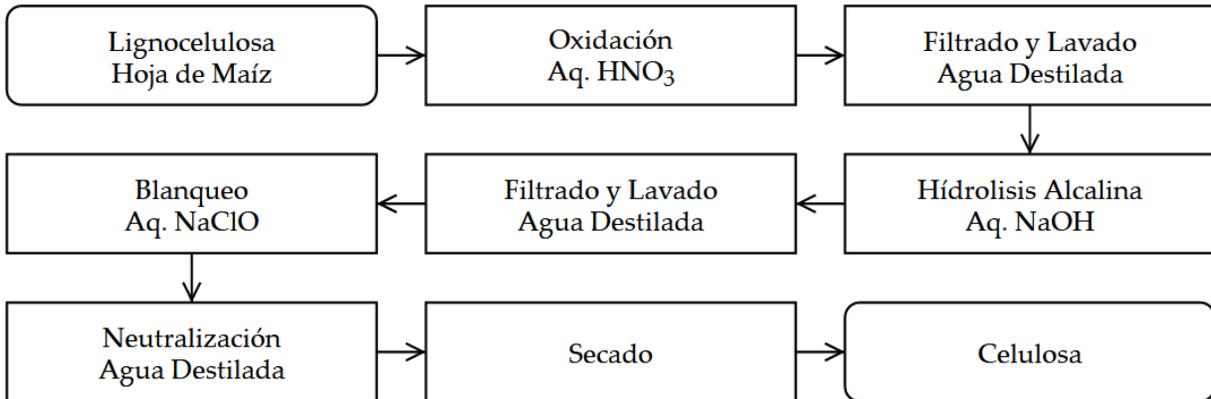
El pergamino por su composición lignocelulósica podría ser empleado, además, como fuente de celulosa y lignina. El hecho importante está en que varios estudios han demostrado que la estructura fibrosa de la celulosa puede aprovecharse en el desarrollo de materiales compuestos. Como se evidencia a continuación:

- Datta & Halder (2019) determinaron el efecto de reforzar compuestos de polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés) y almidón con nanopartículas de sílice obtenidas de la cascarilla del arroz por el método de precipitación. Las películas fueron elaboradas por medio de un diseño de mezclas y la técnica de moldeo por compresión, y caracterizadas mecánica y morfológicamente. Finalmente, identificaron que el compuesto LDPE/almidón (80:20 %p/p) en presencia de un 1.5% de nanosílice obtuvo una mejora interesante en sus propiedades mecánicas, y que el relleno orgánico (almidón) acelera el proceso de biodegradación.
- Li et al. (2018) desarrollaron películas nanocompuestas a partir de almidón (matriz), glicerol y xilitol (plastificantes) y nanofibras de celulosa (NFC) como material de refuerzo. Estas últimas obtenidas de la pulpa de remolacha azucarera mediante una serie de tratamientos químicos (M. Li et al., 2014) que incluyen el uso de reactivos como etanol y tolueno (solución desengrasante), hidróxido de sodio (deslignificación), clorito de sodio y ácido acético glacial (blanqueamiento). Para la elaboración de las películas prepararon una solución de almidón-nanofibras-plastificantes (5% m/v), en la cual se mantuvo fijo un 30% del contenido sólido para la adición de los plastificantes (glicerol y xilitol, 1:1), y el 70% restante para la mezcla matriz-refuerzo. Dicha solución se calentó a 100°C durante 1 hora y luego se dejó enfriar hasta los 70°C, se desgasificó, se vertió en placas de Petri y posteriormente se secó a 45°C durante 6 horas. Las películas obtenidas a través de dicho proceso fueron analizadas y los investigadores pudieron determinar que las nanofibras incrementaron las propiedades mecánicas, térmicas y la hidrofobicidad del material.

Sin embargo, a partir de esa premisa surge otro reto, y es precisamente el de extraer celulosa a partir de materiales lignocelulósicos como el pergamino. Según reporta la literatura, existen tres caminos para lograr tal fin: tratamientos mecánicos, tratamientos químicos y por digestión anaeróbica. En concreto, el trabajo relacionado a continuación describe un procedimiento de obtención de celulosa a partir de la hoja de maíz mediante tratamientos químicos:

- Cao et al. (2010) establecieron un método amigable con el medio ambiente para la preparación de materiales de celulosa regenerada a partir de residuos agrícolas de bajo valor, que reemplacen a la tradicional pasta de disolución de alto grado. En el estudio lograron obtener celulosa a partir de las hojas de maíz, las cuales se trataron inicialmente con una solución de ácido nítrico al 5% y se calentaron a reflujo durante 3 horas en una concentración del 10% en peso respecto a la solución ácida. La suspensión resultante se lavó con agua para remover las sustancias disueltas y las fibras gruesas obtenidas fueron calentadas a reflujo durante 1.5 horas en una solución de hidróxido de sodio al 1.6%. Seguidamente, cerca de 10 mL de H₂O₂ al 30% fue añadida para blanquear la celulosa a 75 – 80°C durante media hora. Luego del blanqueamiento, el residuo fue filtrado y lavado abundantemente con agua hasta que el filtrado se neutralizó. Finalmente, el polvo blanco resultante se secó en un horno de vacío a 70°C durante 24 horas, y luego se conservó en un desecador para su análisis. Posteriormente, la celulosa obtenida fue disuelta y regenerada en Cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio y Acetato de 1-etil-3-metilimidazolio. La solución resultante fue moldeada en películas finas, desgasificada en el horno de vacío y por último coagulada en una quintuple cantidad de agua destilada para obtener un gel de celulosa regenerada transparente. La Figura 1 presenta un esquema representativo de los procesos necesarios para extraer la celulosa a partir de los residuos lignocelulósicos.

Figura 1. Extracción de Celulosa a Partir de Residuos Lignocelulósicos



Basado en: (Cao et al., 2010)

Además de los avances en el desarrollo de materiales amigables con el medio ambiente y con propiedades mecánicas, morfológicas y de barrera mejoradas, también es preciso destacar los avances en el campo de la nanotecnología. Estudios recientes se han enfocado en analizar el efecto de reforzar materiales con nanopartículas, y la ciencia de polímeros no es ajena a ello. Ashok & Rejeesh (2018) por ejemplo, evaluaron el efecto de reforzar películas bioplásticas basadas en almidón termoplástico mediante la adición de nanosílice. En dicho estudio, pudieron constatar que una pequeña cantidad de nanosílice puede mejorar en buena medida las propiedades termomecánicas del material.

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un biopolímero basado en almidón de yuca y microfibras de celulosa obtenidas del pergamino de café, reforzado con nanopartículas de sílice para su aplicación como bioplástico.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Optimizar la extracción de microfibras de celulosa presentes en el pergamino de café a partir de los procesos de hidrólisis ácida, hidrólisis alcalina y de blanqueamiento.

Desarrollar películas plásticas de almidón de yuca comercial reforzadas con microfibras de celulosa recuperadas del pergamino de café.

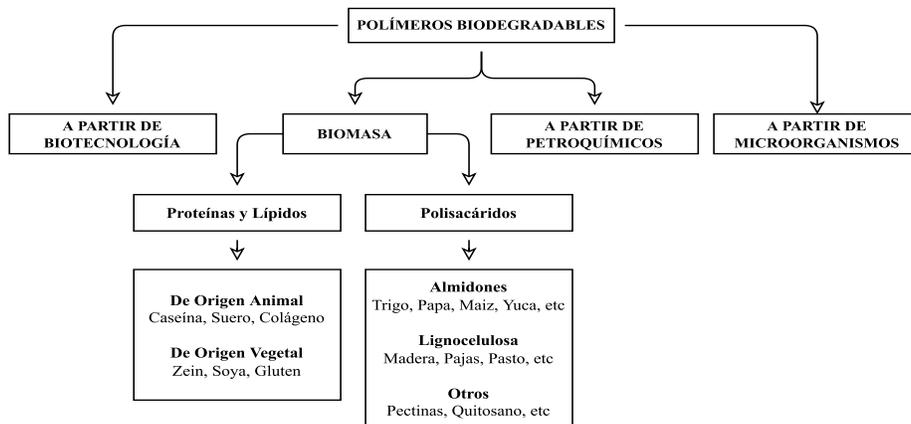
Determinar el efecto de la incorporación de nanopartículas de sílice en las películas plásticas desarrolladas sobre las propiedades elásticas del biopolímero.

5 REFERENTE CONCEPTUAL

5.1 BIOPOLÍMEROS

Los biopolímeros son polímeros producidos a partir de fuentes naturales, ya sea sintetizados químicamente a partir de un material biológico o completamente bio-sintetizado por organismos vivos (A. M. Smith et al., 2016). También conocidos como polímeros biodegradables naturales, estos se forman en la naturaleza durante los ciclos de crecimiento de todos los organismos (Avérous, 2004). Además de estar disponibles en la naturaleza, los biopolímeros presentan varias ventajas económicas y medioambientales. Por ejemplo, podrían emplearse en el tratamiento de residuos al reemplazar materiales que normalmente son difíciles de eliminar como el plástico (Gok & Aytas, 2014). En ese sentido, Wankhade (2020) expone algunos beneficios ambientales derivados del uso de biopolímeros, tales como que: i) son materiales renovables y sostenibles; ii) pueden reducir las emisiones de carbono; iii) el dióxido de carbono producto de su descomposición puede ser reabsorbido por cultivos sustitutos; iv) son compostables y reducen la polución; v) disminuye la dependencia de combustibles fósiles que no son renovables y, por tanto, pueden contribuir a reducir la contaminación atmosférica; y, vi) contribuye en la reducción del uso de plásticos convencionales, lo que contrarresta el efecto nocivo de los mismos sobre el medio ambiente. Según la fuente a partir de la cual se sintetizan, los biopolímeros pueden clasificarse en cuatro categorías: biotecnología, biomasa, petroquímicos, y microorganismos tal como se observa en la Figura 2.

Figura 2. Clasificación de los Polímeros Biodegradables según su Origen



Adaptado de: (Avérous, 2004)

La biomasa es un material biológico derivado tanto de plantas como de animales y puede proceder de cultivos y residuos forestales y agrícolas, desechos marinos, así como de desechos y coproductos industriales (Kalyani & Anitha, 2013). La biomasa es considerada como una fuente adecuada para generar energía renovable y productos de base biológica debido a su naturaleza orgánica, estabilidad de carbono, y suministro abundante (Gent et al., 2017). Es de resaltar el hecho de que la biomasa fue la primera fuente de energía de la humanidad, y la más grande hasta el descubrimiento y posterior comercialización del petróleo (Schiermeier et al., 2008). Como se evidencia en la Figura 2, la biomasa se subcategoriza según su constitución y procedencia; particularmente, y para efectos de este trabajo se abordará el concepto asociado a los almidones y a la lignocelulosa.

La biomasa lignocelulósica se define como la materia procedente de plantas vivas, incluidos los tallos de los árboles, las ramas, las hojas, así como los residuos de la cosecha agrícola y el procesamiento de semillas o frutos (Pang, 2016). La lignocelulosa es reconocida como una fuente alternativa para producir combustibles y productos químicos renovables por ser un recurso abundante en la corteza terrestre (Abdel-Hamid et al., 2013). La lignocelulosa se clasifica en tres tipos de residuos: árboles, arbustos, y pastos, denominados biomasa virgen; residuos agrícolas, rastrojo, y bagazo llamados biomasa residual; y los cultivos energéticos, los cuales son materias primas utilizadas para la producción de biocombustibles (Yousuf et al., 2019). La biomasa lignocelulósica se compone de tres polímeros naturales: celulosa, hemicelulosa, y lignina, junto con trazas de pectinas, proteínas y minerales (Vassilev et al., 2010). La celulosa es un biopolímero versátil, representa una valiosa materia prima por su estructura y propiedades, que la hacen ideal, entre otras cosas y en lo que concierne a este estudio, para servir como material de refuerzo en matrices de almidón; y de manera más general, en la fabricación de papel, prendas de vestir, cosméticos, además de otras aplicaciones (Ibrahim et al., 2019; Teacă et al., 2014).

En específico, la celulosa es un polímero lineal natural (polisacárido) formado por la unión de moléculas de β -glucosa con la fórmula $(C_6H_{10}O_5)_x$ a través de enlaces β -1,4-glucosídico. Tiene una estructura lineal o fibrosa, en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa, haciéndolas muy resistentes e insolubles en agua (Fennema, 2006). Es sintetizada generalmente por plantas. Sus principales propiedades son la biodegradabilidad y la resistencia a la hidrólisis. Este biopolímero se

encuentra en la mayoría de las plantas principalmente en las hojas y los tallos. Si bien la fibra de algodón y la madera son las principales fuentes de celulosa para aplicaciones industriales, durante los últimos quince años ha predominado una tendencia en la investigación de fuentes alternativas para aliviar la creciente demanda de este recurso y mejorar la sostenibilidad del proceso (Pennells et al., 2020). Por esta razón, es preciso hablar de los residuos o subproductos agroindustriales, una serie de recursos renovables que se abordarán con más detalle en la siguiente sección.

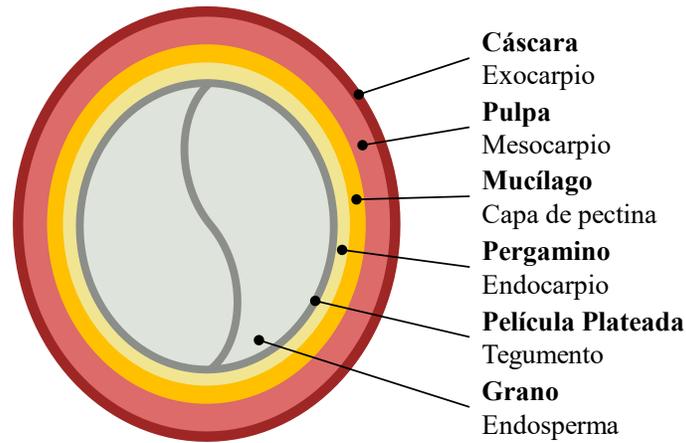
5.2 RESIDUOS AGROINDUSTRIALES

La agroindustria comprende todas las actividades comerciales y negocios involucrados en la producción, almacenamiento, distribución, y procesamiento de productos agropecuarios; en el suministro de insumos de producción; y en la oferta de servicios de extensión, administración e investigación (Hartwich et al., 2003). En un sentido más amplio, el término agropecuario engloba actividades económicas como la agricultura, la ganadería, la silvicultura y la pesca. Como resultado de dichas actividades se generan residuos que, si bien no tienen importancia o valor alguno para el proceso que los generó, podrían emplearse como insumo para el desarrollo de otros procesos, productos y servicios con valor económico, social y ambiental, y constituir una oportunidad de negocio tanto para la industria generadora como para terceros interesados en su aprovechamiento (Saval, 2012).

La industria del café produce toda una gama de subproductos con potenciales aplicaciones en la industria agropecuaria, alimenticia, cosmética, energética, farmacéutica, de materiales y en procesos de descontaminación ambiental (Bekalo & Reinhardt, 2010; Gonçalves et al., 2013; Iriondo-DeHond et al., 2020; Klingel et al., 2020; Rodríguez Valencia & Zambrano Franco, 2010). Diversos estudios dan cuenta de ello, por ejemplo: Bekalo y Reinhardt estudian la fabricación de aglomerados basados en cáscara y pergamino de café; Gonçalves y colaboradores evalúan la capacidad de un material basado en óxido de hierro y carbón activado obtenido de cáscara de café para remover contaminantes; Klingel y colaboradores elaboran una revisión sobre los recientes y novedosos usos de los subproductos del café en aplicaciones alimenticias; mientras que Rodríguez y Zambrano exponen el potencial energético de tales residuos.

La Figura 3 presenta la estructura del grano de café para una mejor comprensión. El fruto recién cultivado se denomina café cereza o simplemente cereza. Estas cerezas contienen en su interior un par de granos o almendras denominados endosperma. Cada almendra contiene en su núcleo un embrión y en su exterior están recubiertas por una capa muy delgada llamada tegumento o película plateada (Rodrigues et al., 2013). El embrión, el endosperma y la película plateada conforman cada una de las dos semillas de la cereza, las cuales están recubiertas por una serie de capas conocida como el pericarpio (Carrillo-López & Yahia, 2018). La cáscara junto con la pulpa, el mucílago y el pergamino forman el pericarpio. La cáscara es la capa más externa de la cereza, cuya coloración cambia según el nivel de maduración del fruto: se torna verde cuando está inmaduro, rojo violeta o rojo intenso cuando está maduro e incluso amarillo o naranja en genotipos particulares (Esquivel & Jiménez, 2012). La cáscara cubre la pulpa blanda amarillenta, fibrosa y dulce también llamada mesocarpio o carnosidad. A esto le sigue el mucílago, un recubrimiento viscoso, incoloro, traslúcido, y muy hidratado compuesto por pectinas o azúcares (Esquivel & Jiménez, 2012). Finalmente, bajo la capa de pectina se encuentra el pergamino de café.

Figura 3. Sección Longitudinal del Café Cereza



Adaptado de: (de Melo Pereira et al., 2020)

5.3 PERGAMINO DE CAFÉ

El pergamino de café o endocarpio es la capa más interna del pericarpio que recubre y protege el grano (ver Figura 3), y se encuentra bajo la capa de pectina o mucílago (Belitz et al., 2009; Esquivel & Jiménez, 2012). El pergamino de café se obtiene de dos maneras: en el procesamiento en seco del café, el pergamino es separado de la almendra junto con la cáscara, la pulpa y el mucílago en un solo paso, justo después de haber secado la cereza; en el procesamiento húmedo, el pergamino es removido luego de despulpar, desmucilaginar, secar y trillar en pasos separados (Belitz et al., 2009). En ambos casos, el proceso de secado puede llevarse a cabo de manera artificial (en secadoras de café) o al natural (secado al sol).

Tabla 2. Composición del Pergamino de Café según diversas fuentes

Componente	Porcentaje de peso / Autor			Promedio
	(Benitez et al., 2019)	(Bekalo & Reinhardt, 2010)	(Apuzzo, 2017)	
Celulosa	12	40 - 49	44.5	28.25
Hemicelulosa	35	25 - 32	28.5	31.75
Lignina	32	33 - 35	34	33.33

Fuente: Elaboración Propia

El pergamino de café es un material lignocelulósico, y por tanto se compone de xilanos, lignina, y celulosa. La Tabla 2 presenta algunas de las composiciones (indicadas en porcentajes) reportadas en la literatura para el pergamino. Se resalta el hecho de que el valor presentado por Benitez et al. (2019) para la celulosa difiere bastante con los otros que allí se relacionan (Apuzzo, 2017; Bekalo & Reinhardt, 2010). No obstante, dicha variación tendría explicación en que la composición de este tipo de recursos viene dada por las condiciones climáticas, geográficas y agrícolas bajo las que se generan (Gent et al., 2017). Esas composiciones muestran la naturaleza insoluble del pergamino de café, y su posible aplicación en el desarrollo de plásticos para envasado de alimentos (Oliviera et al., 2021). La abundancia del material en países productores de café es también otro factor por considerar.

Ahora bien, existen diferentes residuos además del pergamino de café, tales como la cáscara de yuca y la cascarilla del arroz, igualmente aprovechables como insumo para la obtención de sus componentes esenciales. La cáscara de yuca es una potencial fuente alternativa para la obtención de almidón que en lugar de la parénquima propiamente, puesto que, si se habla de sostenibilidad impera el hecho de, entre otras cosas, evitar ocupar matrices alimenticias en contextos diferentes a la nutrición. Por su parte, la cascarilla del arroz posee una fracción orgánica constituida por lignocelulosa y otra inorgánica conformada por óxidos metálicos, principalmente silíceos. Estos últimos pueden ser extraídos de la cascarilla mediante procesos de purificación mecánicos y químicos en los cuales se elimina la componente orgánica del material y se reduce su tamaño a una escala fundamental del orden micro y nano (Hincapié Rojas et al., 2020; Hincapié-Rojas et al., 2018). Además de la síntesis de dichos compuestos, también se ha evaluado su aplicación en el desarrollo de productos sustentables como los biopolímeros. Por ejemplo, se ha constatado que la incorporación de nanopartículas de dióxido de silicio en pequeñas concentraciones sobre matrices de almidón puede mejorar significativamente sus propiedades mecánicas y de barrera (Hajizadeh et al., 2020).

5.4 ALMIDÓN

El almidón es un polímero renovable, natural y biodegradable, comúnmente encontrado en diversas plantas, raíces, tubérculos, tallos, semillas de cultivos y cultivos básicos, en estructuras bien definidas en forma de gránulos (Donald, 2001; Nasrollahzadeh et al., 2019). Los gránulos

de almidón están compuestos principalmente por: la amilopectina (~75%), un polisacárido semicristalino altamente ramificado; y, la amilosa (~25%), un polisacárido con una estructura amorfa en el almidón nativo y compuesto por cadenas lineales; ambos formados por unidades de glucosa (Pineda-Gómez et al., 2014). La química precisa de cada molécula depende de su origen, es decir, varían en función de múltiples factores relacionados con las condiciones en la que se generó, como por ejemplo factores ambientales o predisposición genética del material (Donald, 2001). El almidón nativo no suele utilizarse a nivel industrial por su escasa resistencia al agua, por el apelmazamiento, y sus pobres propiedades mecánicas, sin embargo, estas pueden modificarse a nivel estructural según la aplicación mediado por la introducción de grupos iónicos o hidrofóbicos (Alonso-Gomez et al., 2016). La planta de la yuca en particular es un productor muy eficiente de carbohidratos, principalmente en forma de almidón, pues se estima que entre un 70% y 90% del peso en seco de la yuca está compuesto por almidón (Wheatley et al., 2003). Originaria de América, la yuca es la cuarta fuente más importante de calorías en la dieta humana en las regiones tropicales del mundo; esta se caracteriza por su facilidad para crecer en condiciones ambientales adversas y en suelos poco fértiles (Wheatley et al., 2003).

5.5 NANOPARTÍCULAS

Las nanopartículas son definidas como partículas o clústeres de átomos con un tamaño entre 1 nm y 100 nm en alguna de sus dimensiones espaciales (Kang et al., 2008). Para ponerlo en perspectiva, un nanómetro abarca de tres a cinco átomos alineados en una fila, mientras que el diámetro de un cabello humano es unos cinco órdenes de magnitud más grande que una partícula a nanoescala (Chen et al., 2011). Un hecho interesante relacionado con estos materiales es que, cuando el tamaño de las partículas disminuye, la fracción de volumen de los átomos en las superficies o en las interfaces aumenta (área superficial), lo que da lugar a una modificación de las propiedades fisicoquímicas de los materiales nanoestructurados en comparación con sus homólogos de grano grueso (“bulk”) y que tiene un notable impacto sobre la investigación y el desarrollo de materiales en general (Schaefer, 2010). Este mismo hecho, hace que las nanopartículas sean elementos muy reactivos con su entorno y que se requieran esfuerzos adicionales para evitar su agregación entre sí mismas y con otros elementos presentes en el medio (Briones et al., 2013).

6 REFERENTE TEÓRICO

En esta sección se presenta una breve descripción y contextualización de dos aspectos fundamentales que se desarrollaron en la presente investigación: la extracción de microfibras de celulosa por tratamientos químicos y la elaboración de películas plásticas a partir de componentes orgánicos.

6.1 EXTRACCIÓN QUÍMICA DE MICROFIBRAS DE CELULOSA

Existen diferentes métodos para la deslignificación de la biomasa lignocelulósica, uno de ellos es el pretratamiento ácido concentrado o diluido, en el cual se emplea un ácido como catalizador en el proceso de hidrólisis del material. Se debe considerar que, a menor concentración de la solución ácida empleada, el proceso va a requerir de temperaturas más altas e incluso reprocesos para lograr un mayor rendimiento sobre la remoción de hemicelulosas; ello sin mencionar que el uso de ácidos puede generar corrosión en maquinaria y equipos, toxicidad en el medio ambiente, y un gasto energético elevado para la recuperación del ácido (Rabemanolontsoa & Saka, 2016). Otros pretratamientos también proponen la remoción de ceras, aceites y pectinas mediante el uso de una solución desengrasante, como es el caso de Fazeli et al. (2018) quienes emplean una mezcla de tolueno y etanol en una relación de tres a uno (3:1, v/v) para purificar fibras de henequén durante 72 horas a 45°C.

El pretratamiento ácido se efectúa con la finalidad de debilitar y oxidar los compuestos orgánicos del material (Cao et al., 2010). Este proceso ataca directamente la fracción de hemicelulosa presente en el material, lo que facilita el rompimiento de la estructura lignocelulósica, en tanto que incrementa el área superficial expuesta, la digestibilidad enzimática y la porosidad del material, y con ello favorece la remoción de lignina a posteriori (Badiei et al., 2014; Wettstein et al., 2012). Además, en comparación con la celulosa y la lignina, las hemicelulosas son generalmente mucho menos estables y son propensas a la degradación durante los tratamientos químicos o térmicos, lo que indica que pierde su estructura química u ordenamiento molecular al subdividirse en grupos funcionales menos complejos (X. Zhang et al., 2011). Además, por su bajo grado de polimerización y pocas estructuras cristalinas, la hemicelulosa se degrada con mucha más facilidad en un medio ácido que la celulosa; fenómeno que también está relacionado

con que la hemicelulosa sea un polímero ramificado en contraste con la celulosa que no lo es (Fortunati et al., 2016).

La deslignificación alcalina es uno de los enfoques de pretratamiento más viables por su gran eficacia y su esquema de proceso relativamente sencillo. El álcali (por lo general NaOH o KOH) disuelve la lignina presente en el material, lo que ocasiona el rompimiento de los enlaces entre esta y la estructura lignocelulósica; esto a su vez, deconstruye la estructura de la pared celular y propicia un aumento de la porosidad y del área superficial (J. Zhang et al., 2019). Este proceso puede llevarse a cabo a temperaturas bajas y condiciones de operación poco agresivas, pero, a cambio de tiempos de proceso mucho mayores.

Asimismo, están los tratamientos combinados como el propuesto por Cao et al. (2010) y que constituye la base de este trabajo mediante el uso de un pretratamiento ácido apoyado en una solución de HNO₃, seguido de un tratamiento alcalino mediante una solución de NaOH, y finalmente un proceso de blanqueo luego de combinar H₂O₂ al proceso alcalino. El proceso ácido, hidroliza una considerable fracción de hemicelulosas, mientras que el alcalino es más eficiente en la remoción de ligninas, que en conjunto generan una mayor exposición de las fibras de celulosa (J. Zhang et al., 2019). En ese orden de ideas, la implementación de un sistema de este tipo debe orientarse hacia la búsqueda de los parámetros óptimos para mejorar el rendimiento de acuerdo con los objetivos particulares de cada investigación, que en este caso sería maximizar la extracción de microfibras de celulosa a partir del pergamino de café; es decir, que la discusión debe girar en torno a ajustar el procedimiento según la composición de cada material.

6.2 ELABORACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE ALMIDÓN DE YUCA

6.2.1 Método De Colada De Polímeros

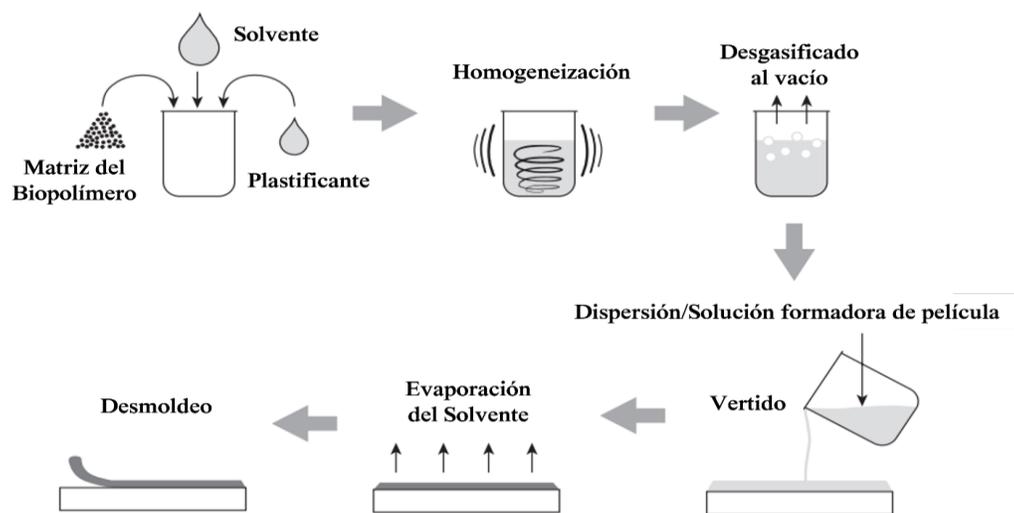
El método de colada o fundición de polímeros de manera breve consiste en verter un plástico líquido en un molde, curarlo y desmoldarlo (ver Figura 4). Las películas termoplásticas fundidas se fabrican depositando el material, ya sea en forma de solución o de fusión en caliente, contra una superficie de apoyo muy pulida (Harper & Petrie, 2003). En concreto, este método consiste en verter una dispersión previamente homogeneizada y desgasificada al vacío (que contiene al

menos una matriz de un biopolímero, un solvente y, normalmente, un plastificante) sobre un material de base adecuado (de la cual se pueda despegar fácilmente) y posteriormente secar hasta un contenido de humedad óptimo para retirar la película (de Azeredo et al., 2014). El proceso de colada consiste entonces en el vertido de la colada o plástico en estado líquido dentro de un molde donde se fragua y solidifica (Laboratorio de Producción - Facultad Ingeniería Industrial, 2007).

De manera más específica y puntualmente para el almidón, se prepara una solución de agua, almidón, celulosa y plastificante. El componente sólido de la solución primero es dispersado en un sonicador, con la finalidad de evitar su aglutinamiento y garantizar una buena homogeneidad de la mezcla. Posteriormente, la solución se calienta y agita constantemente hasta superar una temperatura de 60°C y no sobrepasar los 80°C o 100°C (según el tipo de almidón utilizado), momento en el cual se da el proceso de gelatinización del almidón. Una vez la solución adquiere cierta viscosidad, esta es vertida sobre placas de Petri y secada a 45°C durante 24 horas.

Transcurrido ese tiempo, las películas se someten a un proceso de maduración en condiciones de humedad controladas, o en su defecto a humedad ambiente. La Figura 4 presenta a modo de diagrama de proceso un resumen gráfico del proceso de colada de polímeros descrito previamente.

Figura 4. Método de Colada de Polímeros



Adaptado de: (Bölgen, 2018)

6.2.2 Gelatinización del almidón

La gelatinización se define como una transformación estructural irreversible del gránulo de almidón durante un tratamiento térmico en presencia de agua (Sethi et al., 2022). La gelatinización del almidón es entonces una reacción endotérmica, en la cual ocurre una alteración del ordenamiento molecular en el interior del gránulo de almidón, lo que resulta en el hinchamiento de este, la fusión de los cristalitas, la pérdida de birrefringencia, el desarrollo de la viscosidad, y la solubilización del material (Liu et al., 2009). El almidón gelatiniza a temperaturas relativamente bajas, inicia y termina en 60°C y 80°C respectivamente, aunque ello puede variar en función del origen, composición, y la genética de cada tipo de almidón (Sethi et al., 2022; Wheatley et al., 2003).

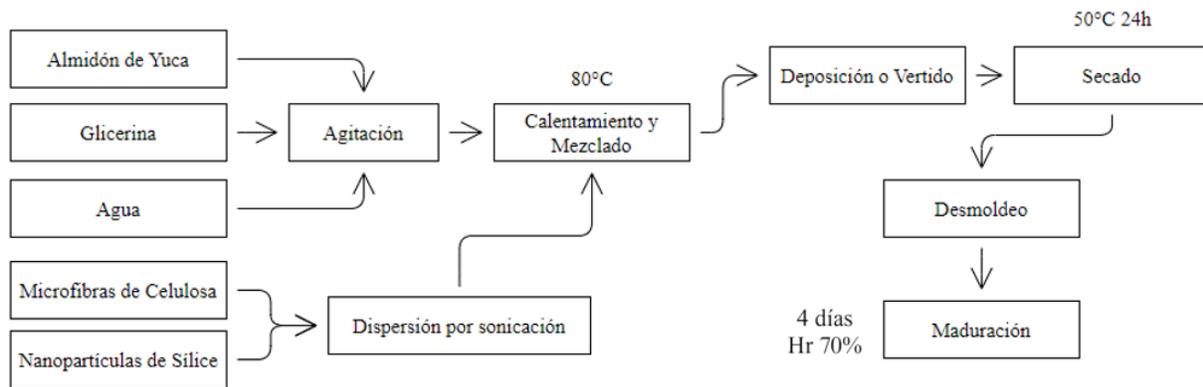
6.2.3 Incorporación del nanosílice en las películas plásticas

Además de integrar fibras de celulosa a la matriz polimérica de almidón, se busca evaluar el efecto de la incorporación de nanopartículas de sílice obtenidas de la cascarilla de arroz en la formulación de películas de almidón/celulosa previamente desarrolladas, que presenten las mejores propiedades mecánicas y/o de barrera. El derrotero para su consecución es muy similar al proceso descrito para la elaboración de las películas anteriormente mencionadas, salvo por la adición de las nanopartículas de sílice (ver Figura 5). Desde luego, hay diferentes métodos para lograr dicho objetivo, pero por cuestiones de capacidad tecnológica y operativa hay dos alternativas muy razonables: adicionar el nanosílice en forma de recubrimiento superficial o mezclarlo de manera directa en la fase de gelatinización del almidón.

En este estudio en particular se emplea la mezcla directa de polímeros y nanoaditivos como refuerzos. Existen dos métodos de mezcla directa: el primero consiste en mezclar el polímero con los nanoaditivos por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero, lo que se denomina comúnmente el método de compuestos fundidos. El otro método consiste en mezclar los nanoaditivos en una solución utilizando disolventes, denominado método de mezcla con soluciones o disolventes (McKechnie et al., 2020). Por facilidad y disponibilidad tecnológica este estudio abordó el segundo método, de mezcla con soluciones. Ello respecto a que implica

uno que otro pretratamiento adicional en función de la dispersión y funcionalización de las nanopartículas en una solución específica.

Figura 5. Diagrama de Proceso. Películas de Almidón – Celulosa – Nanosílice



Elaboración propia. Basado en (Bölgen, 2018; Santana et al., 2019; Sun et al., 2010)

7 METODOLOGÍA

El presente trabajo corresponde a un proyecto de investigación científica en la modalidad de desarrollo experimental, puesto que se implementan un conjunto de técnicas preestablecidas y validadas por otros investigadores para su consecución. Ahora bien, los precedentes científicos bajo los cuales se soporta esta investigación si bien coinciden en su propósito principal, difieren en cuanto a elementos más precisos que pueden tener cierta influencia sobre los resultados finales. Por ello, el nivel de madurez tecnológico corresponde a un TRL 3: Pruebas de concepto de las características analíticas y experimentales.

Enfoque de la investigación: cuantitativa experimental.

Estudio descriptivo y correlacional.

Diseño experimental puro.

7.1 MATERIALES

El pergamino de café fue proporcionado por una empresa trilladora de café anónima ubicada en la ciudad de Manizales, Caldas, Colombia. Los químicos empleados en los procesos hidrolíticos fueron: Ácido Nítrico (HNO_3 , >65%) e Hidróxido de Sodio (NaOH , >98%) comprados a PanReac AppliChem, Hipoclorito de Sodio (NaClO , >15%) comprado a Químicos Pereira, y Ácido Acético Glacial (CH_3COOH , >5%) comprado a Todoquímicos S.A.S Manizales. El Almidón de Yuca y la Glicerina Vegetal fueron adquiridos a MCKENNA GROUP S.A.S.

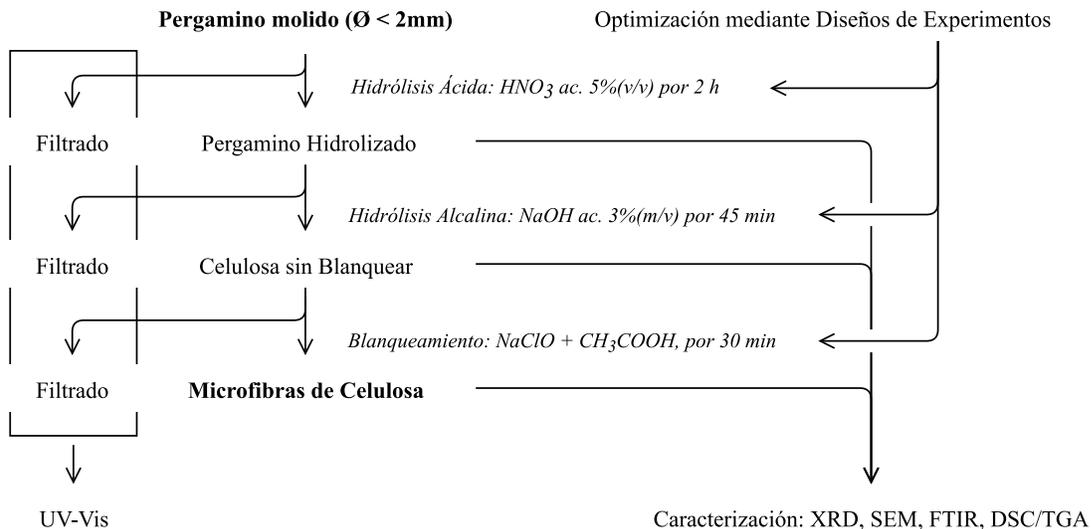
Las nanopartículas de dióxido de silicio fueron proporcionadas por Daniel Fernando Hincapié Rojas, quién las obtuvo según el método adaptado y reportado por el mismo (Della et al., 2002; Hincapié Rojas et al., 2020). Dicho proceso se podría resumir en cuatro pasos: en primer lugar, se efectúa una descontaminación de la cascarilla del arroz, al ser sometido a cuatro lavados con agua destilada y a un proceso de secado a 100°C durante 3 horas para remover cualquier impureza; acto seguido, se quema la cascarilla en un proceso de pirólisis con la finalidad de degradar cualquier fracción orgánica y reducir los materiales carbonosos a cenizas; luego, las cenizas son sometidas a un proceso de purificación o refinado por medio de una hidrólisis ácida

que emplea HNO_3 como reactivo, y el residuo filtrado es recuperado por lixiviación; finalmente, el polvo blanco enriquecido con silicio es sometido a un proceso de reducción de tamaño de partícula en un molino de bolas planetario, hasta alcanzar dimensiones nano.

7.2 EXTRACCIÓN DE MICROFIBRAS DE CELULOSA DEL PERGAMINO DE CAFÉ

El pergamino de café fue sometido a una serie de procesos químicos para la disolución de la lignina y hemicelulosa presente en su estructura polimérica, y posterior recuperación de celulosa en forma de microfibras. La Figura 6 resume de manera general el procedimiento empleado para dicho propósito, el cual fue adaptado de Alcántara et al. (2020) y Cao et al. (2010), al mismo tiempo que enseña las técnicas de caracterización más relevantes llevadas a cabo durante el desarrollo de esta investigación. La metodología completa se desglosa en los siguientes pasos: la estandarización del tamaño de partícula del pergamino de café, cada uno de los tres procesos hidrolíticos (tratamiento ácido, alcalino, y blanqueamiento), el proceso de optimización de los parámetros de los parámetros que intervienen en las fases químicas, y la caracterización de los materiales obtenidos en el proceso.

Figura 6. Extracción de Celulosa a partir del Pergamino de Café



Elaboración propia: Basado en (Cao et al., 2010)

En primer lugar, se retiró el exceso de humedad del pergamino mediante un proceso de desecado en una estufa universal UF55 marca Memmert ® a una temperatura de 100°C durante una hora con un sistema de circulación de aire forzado. Después de ello, el pergamino seco se sometió a un proceso de molienda mecánica y tamizado ($\varnothing < 2$ mm) para estandarizar el tamaño de partícula, así como para aumentar el área superficial y maximizar el rendimiento del proceso químico. Posteriormente, se desarrolló la metodología planteada para la optimización de los tratamientos químicos en función de la racionalización del proceso, esto es, obtener mejores rendimientos con menores costos de operación. Además, con la finalidad de simplificar el estudio, se seleccionaron las variables de tiempo y concentración del reactivo como factores del experimento, que según Hassan et al. (2020) tienen un mayor impacto sobre el rendimiento del proceso. Así pues, factores como la temperatura y la velocidad de agitación se fijaron constantes en un nivel de 80°C y 1000 r/min para cada proceso.

En ese orden de ideas, se propusieron tres experimentos para encontrar los parámetros de tiempo y concentración adecuados, basados en el análisis estadístico de la pérdida de masa de cada hidrólisis (gravimetría), y en las mediciones de colorimetría en el caso particular del blanqueamiento. Las soluciones descritas en el diseño experimental se calentaron hasta alcanzar la temperatura de referencia, momento en el cual se incorporó el material a tratar propio de cada fase (pergamino, pergamino hidrolizado, o celulosa sin blanquear, como se muestra en la Figura 6) en una proporción de 100 gr·L⁻¹, y se comenzó a cronometrar el tiempo de tratamiento. Finalizado este lapso, se recuperó el residuo sólido del contenido del matraz por filtración, el cual fue lavado y neutralizado con agua destilada, y posteriormente secado para medir su pérdida de masa. Asimismo, se tomaron muestras de los licores filtrados para su análisis por espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis); posteriormente, los filtrados fueron descartados según los lineamientos establecidos por la Universidad Autónoma de Manizales, en lo concerniente a la gestión, manejo y disposición final de residuos peligrosos. A continuación, se describe detalladamente cada proceso en específico.

7.2.1 Hidrólisis Ácida

El experimento planteado para la hidrólisis ácida corresponde con un diseño factorial 2 x 3 con cuatro réplicas, en el cual se pretrataron 10 gramos de pergamino en 100 mL de una solución de

ácido nítrico acuoso al 2.5% y 5.0%(v/v), durante una, dos y tres horas (ver Tabla 3). Así pues, el objetivo del diseño consiste en evaluar el efecto de la concentración y el tiempo de reacción de la hidrólisis sobre el porcentaje de pérdida de masa del material.

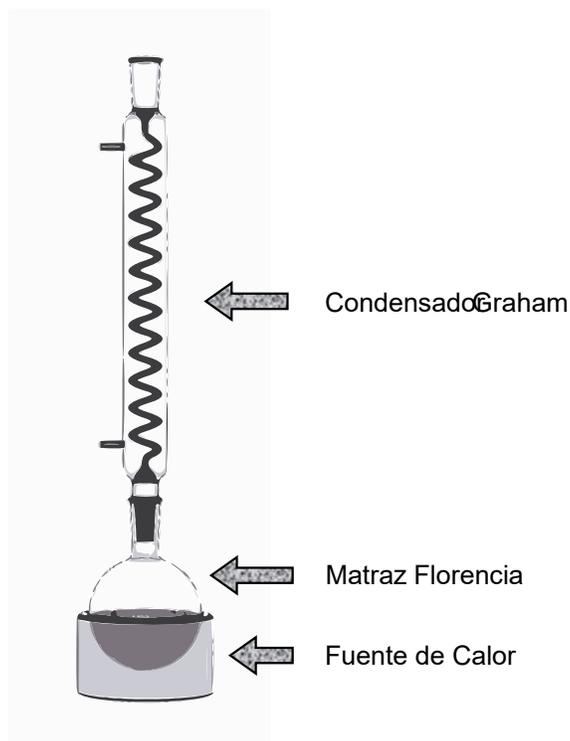
Tabla 3. Hidrólisis Ácida: Factores y Niveles

Factor	Nivel Bajo (-1)	Nivel Medio (0)	Nivel Alto (1)
A – HNO ₃ %(v/v)	2.5	–	5
B – Tiempo de reacción (h)	1	2	3

Este proceso se llevó a cabo mediante calentamiento por reflujo con la finalidad de mantener la masa constante y evitar cualquier alteración en las concentraciones empleadas por evaporación de solventes o agua, para lo cual fue empleado un balón de destilación de cuello esmerilado (matraz Florencia), conectado a un condensador Graham como se muestra en la Figura 7. En este punto fue considerado el punto de ebullición del ácido nítrico (HNO₃) de 83°C, desde luego muy cercano al rango de temperatura de trabajo de la hidrólisis.

Finalizada cada una de las corridas experimentales, el residuo sólido filtrado fue lavado con agua destilada a una temperatura de 100°C tres veces hasta neutralizar su pH. Acto seguido, la muestra obtenida se llevó al horno a una temperatura de 50°C durante 24 horas con la finalidad de registrar el porcentaje de pérdida de masa neto debido a la acción disolvente del tratamiento ácido. Asimismo, se llevaron a cabo estudios adicionales en UV-Vis para detectar qué grupos funcionales fueron afectados en el proceso.

Figura 7. Esquema del Calentamiento por Reflujo



7.2.2 Hidrólisis Alcalina

El pergamino hidrolizado en medio ácido, lavado, neutralizado y secado previamente se sumergió en una solución de hidróxido de sodio acuoso al 1.5 y 3.0%(m/v) durante 45 y 90 minutos. Así pues, se planteó un diseño de experimentos factorial 2^2 con tres réplicas, al igual que en el diseño anterior, para los mismos factores y variable de respuesta, sólo que esta vez, con igual número de niveles (ver Tabla 4).

Tabla 4. Hidrólisis Alcalina: Factores y Niveles

Factor	Nivel Bajo (-1)	Nivel Alto (1)
A – NaOH %(m/v)	1.5	3.0
B – Tiempo de reacción (min)	45	90

A diferencia del proceso ácido, en el que uno de los componentes de la solución tiene un punto de ebullición cercano a la temperatura de trabajo, para la hidrólisis alcalina se prescindió del calentamiento por reflujo dado que el agua y el hidróxido de sodio ebulLEN a temperaturas significativamente superiores a los 80°C. De igual manera al final de cada uno de los

experimentos, el residuo sólido filtrado fue neutralizado con agua destilada a una temperatura de 100°C. El residuo obtenido se secó a una temperatura de 50°C durante 24 horas para registrar el porcentaje de pérdida de masa neto debido a la acción disolvente del tratamiento alcalino. En este caso también se analizaron muestras del lixiviado filtrado mediante UV-Vis para identificar los grupos funcionales afectados en el proceso.

7.2.3 Blanqueamiento

En la etapa final del blanqueamiento se prescindió del procedimiento original reportado por Cao et al. (2010) en cuanto involucraba el uso de peróxido de hidrógeno, un reactivo que implica mayores costos de proceso. En su lugar se implementó la técnica reportada por Alcántara et al. (2020). Para este proceso la celulosa obtenida al final de la hidrólisis alcalina se blanqueó en una solución de hipoclorito de sodio, ácido acético y agua, en una relación de (1:1:98) y (2:2:96). Se evaluó el efecto de variar la concentración y el tiempo del tratamiento, en las cantidades previamente mencionadas, y durante 30 min y 60 min respectivamente, sobre la pérdida de masa del material y la intensidad de su blancura. Nuevamente, el experimento planteado corresponde con un diseño 2^2 con tres réplicas.

Tabla 5. Blanqueamiento: Factores y Niveles

Factor	Nivel Bajo (-1)	Nivel Alto (1)
A – Relación NaClO: CH ₃ COOH: H ₂ O	(1:1:98)	(2:2:96)
B – Tiempo de reacción (min)	30	60

En la Tabla 6 se resumen los diseños de experimentos explicados anteriormente; en esta se detalla el proceso, el tipo de experimento, los factores y respuestas estudiados, y el número de réplicas ejecutadas por experimento para dar una perspectiva general de la metodología por optimizar. El número de réplicas se estableció en un mínimo de tres para asegurar que los resultados son estadísticamente representativos. En el caso de la hidrólisis ácida se definió una réplica adicional para minimizar la dispersión de los datos, al momento de la ejecución del experimento.

Tabla 6. Resumen: Diseños de Experimentos Propuestos

Proceso	Diseño	Factor A	Factor B	Respuesta	Réplicas
Hidrólisis Ácida	2 × 3	HNO ₃ %(v/v)	Tiempo (h)	Pérdida de Masa	4
Hidrólisis Alcalina	2 ²	NaOH %(m/v)	Tiempo (min)	Pérdida de Masa	3
Blanqueamiento	2 ²	NaClO:CH ₃ COOH:H ₂ O	Tiempo (min)	Pérdida de Masa	3

7.3 DESARROLLO DE PELÍCULAS DE ALMIDÓN DE YUCA VÍA GELATINIZACIÓN

Para el desarrollo de las películas plásticas basadas en almidón y microfibras de celulosa se optó por seguir el método de colada para moldeo de plásticos. Este consiste en el vertido de la colada o plástico en estado líquido dentro de un molde donde se fragua y solidifica (Laboratorio de Producción - Facultad Ingeniería Industrial, 2007). En este caso particular la solución preparada corresponde a una mezcla de agua, almidón, celulosa, nanopartículas de sílice y glicerina vegetal. En primer lugar, el componente sólido de la solución se dispersa por ultrasonido, con la finalidad de evitar su aglutinamiento y garantizar una buena homogeneidad de la mezcla. Posteriormente, la solución se calienta y agita constantemente hasta superar una temperatura de 60°C y no sobrepasar los 80°C, momento en el ocurre el proceso de gelatinización del almidón. Una vez la solución adquiere una consistencia uniforme y viscosa, esta es vaciada sobre un molde (ver Figura 8), y posteriormente es secada por convección forzada en una estufa universal marca Memmert ® UN55 a 45°C durante 24 horas (Fazeli et al., 2018; M. Li et al., 2018). El proceso de deshidratación es clave para la formación de las películas y debe hacerse preferiblemente a temperaturas bajas o con la ayuda de desecantes. De igual manera, la adición de plastificantes se recomienda puesto que reduce la cohesión entre las cadenas poliméricas del almidón, con lo que se logran películas más flexibles (Espitia et al., 2014; Torabi & Nafchi, 2013).

Figura 8. Proceso de Elaboración del Biopolímero



Elaboración Propia

Las películas plásticas se basaron en almidón de yuca, pues su temperatura de gelatinización es más baja a diferencia de otros almidones, lo que favorece la reducción del gasto energético. Con base en las concentraciones planteadas por (Syafri et al., 2020) se planteó un análisis de varianza para determinar el efecto de la adición de microfibras de celulosa sobre las películas de almidón como se muestra en la Tabla 7. Luego, se analizaron el módulo de elasticidad y la tensión de rotura de los materiales obtenidos del experimento mediante un texturómetro, con la finalidad de determinar qué porcentaje de celulosa confiere el mejor módulo de elasticidad a la matriz de almidón. De igual manera, se efectuó el mismo proceso metodológico para determinar el efecto de incorporar nanopartículas de sílice en matrices de almidón de yuca (ver Tabla 8). Una vez conocido el comportamiento de ambos sistemas, se planteó un experimento en el cual se tomaron como factores el porcentaje de adición de las microfibras de celulosa y las nanopartículas de sílice con respecto a la masa total de almidón de yuca utilizado (ver Tabla 9). Con este último experimento se estudió la influencia de la incorporación de las microfibras de celulosa obtenidas del pergamino de café, así como de las nanopartículas de sílice obtenidas de la cascarilla del

arroz, y de la interacción entre estos dos materiales sobre las propiedades elásticas, morfológicas y de barrera de las películas de almidón de yuca.

Tabla 7. ANOVA Películas de almidón con contenido de celulosa variable

T	Microfibras de Celulosa (%m /m _{almidón})	R _{TN}		
1	0	R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃
2	7	R ₂₁	R ₂₂	R ₂₃
3	14	R ₃₁	R ₃₂	R ₃₃
4	21	R ₄₁	R ₄₂	R ₄₃
5	28	R ₅₁	R ₅₂	R ₅₃

T – Número de Tratamiento; N – Número de Réplica; R_{TN} – Módulo de Elasticidad, Esfuerzo Máximo, Elongación a la Rotura

Tabla 8. ANOVA Películas de almidón con contenido de nanosílice variable

T	Nanopartículas de SiO ₂ (%m /m _{almidón})	R _{TN}		
1	0	R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃
2	7	R ₂₁	R ₂₂	R ₂₃
3	14	R ₃₁	R ₃₂	R ₃₃
4	21	R ₄₁	R ₄₂	R ₄₃
5	28	R ₅₁	R ₅₂	R ₅₃

T – Número de Tratamiento; N – Número de Réplica; R_{TN} – Módulo de Elasticidad, Esfuerzo Máximo, Elongación a la Rotura

Tabla 9. Experimento: Películas de Almidón Reforzadas con Microfibras de Celulosa y Nanosílice

T	Microfibras de Celulosa (%m/m _{almidón})	Nanopartículas de SiO ₂ (%m/m _{almidón})	R _{TN}		
1	7	7	R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃
2	7	14	R ₂₁	R ₂₂	R ₂₃
3	14	7	R ₃₁	R ₃₂	R ₃₃
4	14	14	R ₄₁	R ₄₂	R ₄₃

T – Número de Tratamiento; N – Número de Réplica; R_{TN} – Módulo de Elasticidad, Esfuerzo Máximo, Elongación a la Rotura

El nivel máximo para el porcentaje total de masa del agente reforzante sobre la matriz de almidón se fijó en un $28\%m/m$ *almidon*, independientemente de si se trataba de las microfibras de celulosa, de las nanopartículas de sílice, o de una mezcla entre ambos. Dicha decisión se tomó en atención a que, por encima de dichos porcentajes la solución adquiere una viscosidad más alta que las formulaciones anteriores, lo que restringe la velocidad de agitación de la solución, y a la vez, limita la fluidez de esta para el proceso de colada o vaciado del material. Por otra parte, el área superficial y la densidad que presentan los materiales a escala micro y nano es inversa y logarítmicamente proporcional a su tamaño, lo que da lugar a interacciones moleculares mucho más intensas, a la agregación de las partículas en suspensión, y una competición por el agua o la saturación de la solución en cuestión.

7.4 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

Para evaluar la idoneidad del material obtenido, se determinaron las propiedades morfológicas para las microfibras de celulosa obtenidas y las propiedades de barrera, el módulo de elasticidad y la biodegradabilidad del material, en el caso de las películas bioplásticas desarrolladas. En ese orden de ideas, el experimento se planteó y analizó con base en mediciones de hinchamiento, densidad, solubilidad en agua, biodegradabilidad, permeabilidad al vapor, contenido de humedad, micrografías electrónicas de barrido y ensayos de tracción. Adicionalmente, también se practicaron análisis estructurales y vibracionales tales como difracción de rayos X, y espectroscopías de infrarrojos por transformada de Fourier respectivamente.

7.4.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Para conocer una aproximación de la composición del pergamino de café, se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) utilizando un equipo Themys ONE con calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta 700°C en atmósfera de nitrógeno (N_2). Este ensayo permite reconocer rápidamente las fases de descomposición térmica de los componentes orgánicos, inorgánicos y de humedad del pergamino de café y en base a ello discriminar los porcentajes en masa de cada uno de ellos.

7.4.2 Gravimetría

La principal observación en los diseños experimentales propuestos para la obtención de la celulosa es el porcentaje de pérdida de masa. Este valor se define como la diferencia porcentual entre la masa registrada antes y después de finalizar el proceso de hidrólisis. Tal y como lo define la ecuación (1):

$$\%PM = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

donde m_0 es la masa inicial, m_f la masa final, y $\%PM$ el porcentaje de pérdida de masa. Las mediciones de masa se llevaron a cabo en una balanza digital de la marca OHAUS® modelo Traveler TA302 con una resolución de 0.01g.

7.4.3 Espectrofotometría Ultravioleta Visible (UV-Vis)

Con la optimización del proceso de obtención de microfibras de celulosa a partir del pergamino de café se busca mejorar el rendimiento final del proceso (porcentaje de celulosa extraída del pergamino), con el mínimo gasto de recursos (concentración y tiempo de reacción). Una manera de validar que esto se cumple es identificar y/o cuantificar grupos funcionales de los componentes lignocelulósicos que se han disuelto en los procesos hidrolíticos. Para ello, se analizaron muestras de los licores filtrados mediante espectrofotometría a longitudes de onda específicas de la lignina y la hemicelulosa. De este modo, los espectros UV-Vis se midieron en un rango espectral de 190 nm a 500 nm en un espectrofotómetro UV-Vis Spectroquant Prove 600 (Merck KGaA, Alemania). El valor numérico obtenido (absorbancia) en el espectrograma UV-Vis se deduce por aplicación de la ley de Beer-Lambert (Mäntele & Deniz, 2017), la cual relaciona la intensidad incidente con respecto a la intensidad que atraviesa la muestra analizada como se describe a continuación en la ecuación (2):

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (2)$$

donde T : transmisión; I_0, I : la intensidad de la medida del haz antes y después de atravesar la muestra; ε : el coeficiente de absorción molar; c : la concentración; y, d : la longitud de la trayectoria del haz de medición en la muestra. De la ecuación (2) se puede inferir que la absorbancia de una sustancia es

directamente proporcional a su concentración, valor cuantificable de manera recíproca mediante la lectura de curvas de calibración construidas a partir de registros de absorbancia para sustancias con concentraciones conocidas (Attal et al., 2006). La curva y la ecuación de regresión son en términos sencillos: un modelo de predicción.

7.4.4 Difracción De Rayos X (XRD)

Las fases cristalinas y los parámetros estructurales del pergamino de café, del pergamino hidrolizado, las microfibras de celulosa natural y la blanqueada se evaluaron con la técnica de difracción de rayos X (DRX) en un difractorómetro Bruker D8 Advance operado a 40 kV y 40 mA y equipado con una línea de Cu K α 1 con una longitud de onda de 1.540562 Å. El rango de medición se fijó entre 10° y 60° (2 θ) utilizando una velocidad de barrido de 0.4°/min y la geometría seleccionada fue Bragg Brentano. Estas medidas fueron proporcionadas por el Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.

La caracterización estructural de las películas de almidón de yuca sin reforzar, y las reforzadas con microfibras de celulosa y nanopartículas de sílice (ver Tabla 10), se realizó por Difracción de Rayos X, DRX (DMax 2100, Rigaku, TX, USA) con una radiación CuK α monocromática ($\lambda = 1.5406$ Å) operando a 30 kV y 20 mA. Los patrones de DRX se registraron entre 4° y 70° en una escala de θ en pasos de 0.02° intervalos con un tiempo de conteo de 0,4 s en cada paso. Se utilizó una geometría de haces paralelos a un ángulo de incidencia fijo de 3°. Esta metodología se usó para reducir el error de transparencia de la muestra (Khan et al., 2020). Estas medidas fueron tomadas en el Centro de Investigaciones y Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV) en la ciudad de Querétaro, México.

Tabla 10. Formulaciones de las Películas Analizadas

Película	Almidón de Yuca (gr)	Glicerina (gr)	Microfibras de Celulosa (%m/m _{almidón})	Nanopartículas de Sílice (%m/m _{almidón})
A	7	3	0	0
AC	7	3	28	0
AS	7	3	0	28
ACS	7	3	14	14

Error de Transparencia de la Muestra: La profundidad de penetración de los rayos X depende del coeficiente de absorción de la masa de la muestra, μ , y del ángulo de incidencia del haz de rayos X. En consecuencia, los rayos X difractados llegan desde diferentes puntos e introducen errores en la posición de los picos y en la asimetría de estos, el error más común para las muestras orgánicas y de baja absorción (bajo número atómico). Las muestras finas y la óptica de haz paralelo minimizan el error de transparencia (Khan et al., 2020).

El índice de cristalinidad (Cr.I.) se calculó siguiendo el método de deconvolución que consiste en encontrar múltiples funciones independientes (proceso de ajuste de curvas) que cuando se suman representan la información del espectrograma original, donde las funciones anchas y estrechas resultantes representan la contribución amorfa y cristalina, respectivamente (Park et al., 2010). Las funciones se calcularon con ayuda del software Fityk ®. El Cr.I. se calculó a partir de la relación entre el área de todos los picos cristalinos y el área total (Hermans & Weidinger, 1948; Poletto et al., 2013), como se describe en la ecuación (3):

$$Cr. I. = \left(\frac{A_{cryst}}{A_{total}} \right) \cdot 100\% \quad (3)$$

donde *Cr. I.* es el índice de cristalinidad del material, *A_{cryst}* la suma de las áreas de la banda cristalina, y *A_{total}* es el área total bajo los difractogramas.

7.4.5 Micrografía Electrónica de Barrido (SEM)

La caracterización microestructural de las muestras del pergamino de café, del pergamino hidrolizado, las microfibras de celulosa natural y la blanqueada se realizó con un SEM Zeiss EVO MA10 equipado con un filamento de tungsteno, las imágenes fueron tomadas a una distancia de trabajo de 6.5 mm, a 250 y 1000 magnificaciones, una tensión de aceleración de electrones de 20 kV y un detector de electrones por retrodispersión. Las imágenes fueron registradas y suministradas por el INTECIN perteneciente a la Universidad de Buenos Aires, Argentina.

La caracterización microestructural de las películas de almidón de yuca sin reforzar, y las reforzadas con microfibras de celulosa y nanopartículas de sílice (ver Tabla 10), se realizó con un microscopio electrónico de barrido ambiental Philips XL30 ESEM a una tensión de aceleración

de electrones de 30 kV y un detector de electrones por retrodispersión. Se tomaron imágenes a 250 y 1000 magnificaciones. Estas imágenes fueron facilitadas por el CINVESTAV.

7.4.6 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros se colectaron con la técnica de reflectancia difusa y reflectancia total atenuada en un espectrómetro marca Perkin-Elmer® Spectrum™ GX (Waltham, Massachusetts, EUA) en un rango espectral infrarrojo desde los 400 cm^{-1} hasta los 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} y 24 barridos. Con esta técnica se busca determinar si ocurre algún cambio químico entre los materiales empleados en la formulación del biopolímero, específicamente, entre el almidón de yuca, las microfibras de celulosa, y las nanopartículas de sílice, para las formulaciones indicadas en la Tabla 10. En pocas palabras se quiere estudiar la estructura vibracional de las películas plásticas desarrolladas y analizar su influencia sobre las propiedades mecánicas, de barrera, morfológicas y de biodegradabilidad.

7.4.7 Ensayos de Tracción

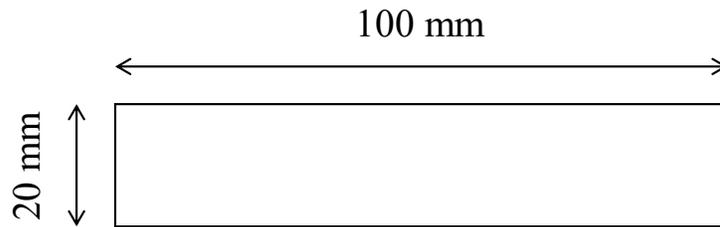
El ensayo de tracción es un proceso de prueba destructivo que proporciona información sobre la resistencia a la tracción, el límite elástico y la ductilidad de un material. Mide la fuerza requerida para romper un espécimen compuesto o plástico y la medida en que el espécimen se estira o alarga hasta el punto de ruptura. Estas pruebas producen diagramas de esfuerzo-deformación que se utilizan para determinar el módulo de elasticidad (Saba et al., 2018). Este tipo de ensayos llevados a cabo en máquinas de ensayo universal, son útiles para obtener valores de interés para procesos de diseño en ingeniería, así como para el control de calidad (confiabilidad) en la producción de materiales certificados (Dowling et al., 2013).

Las pruebas mecánicas para las películas se ejecutaron según la norma ASTM D882 para películas plásticas de espesores menores a 1 mm. Esta consiste en fabricar probetas planas rectangulares con un ancho mínimo de 5 mm hasta un máximo de 25.4 mm. La longitud de la probeta debe considerar 25.4 mm de agarre en cada una de las mordazas, y una separación mínima de 50.8 mm entre ellas, por lo que la medida mínima será de 101.6 mm. De igual forma, se especifica que debe existir una relación mínima de 1 a 8 entre el espesor y el ancho de la película respectivamente. La Figura 9 presenta la geometría definida en el presente trabajo para

la elaboración de las probetas: 100 mm × 20 mm (largo × ancho). Los ensayos de tracción se llevaron a cabo con la ayuda de un texturómetro TA-XT2 (Texture Technologies Corp., NY, USA) bajo los siguientes parámetros:

- Método de agarre: Mordazas planas cubiertas con cinta de doble cara y lija #800.
- Velocidad de precarga: 1 mm·s⁻¹
- Velocidad de la prueba: 1 mm·s⁻¹
- Capacidad de la celda de carga: 300 N

Figura 9. Dimensiones de la probeta según ASTM D882



A partir de los datos de fuerza y elongación obtenidos de los ensayos de tracción practicados a las películas desarrolladas, se estimó el módulo de elasticidad, el esfuerzo máximo y la elongación a la rotura. En primer lugar, se elaboró la gráfica de esfuerzo – deformación a partir de los datos de fuerza y extensión de cada prueba. Para el cálculo del esfuerzo se utilizó la ecuación

$$\sigma = F/A \quad (4)$$

donde σ : representa el esfuerzo; F : la fuerza; y, A : el área se sección transversal original de la probeta. No obstante, solo se puede asumir un área transversal constante en la región elástica del material. Por lo tanto, y en vista de que las películas presentan un comportamiento mayormente plástico, se consideró a A inversamente proporcional al estiramiento de la probeta tal como se muestra en la ecuación (5):

$$V_o = V_m$$

$$l_o \cdot A_o = l_m \cdot A_m$$

$$A_m = \frac{l_o}{l_m} \cdot A_o \quad (5)$$

donde: V_o, l_o, A_o : representan el volumen, la longitud y el área de sección transversal iniciales, y V_m, l_m, A_m : el volumen, la longitud y el área de sección transversal. El planteamiento anterior aplica para el trayecto de la curva en el cual se pierde el comportamiento lineal (elástico), momento en el cual el comportamiento es plástico y se explica según la razón de Poisson. Entretanto, la deformación unitaria se calculó con base en la ecuación (6):

$$\varepsilon = \frac{l_m - l_o}{l_o} \quad (6)$$

donde: ε : es la deformación normal; y, l_o, l_m : la longitud inicial y para cualquier valor de elongación $m \geq 0$, respectivamente. Finalmente, el módulo de elasticidad E es una propiedad mecánica que mide la rigidez a la tracción de un material sólido cuando la fuerza se aplica longitudinalmente; relaciona el esfuerzo σ con la deformación unitaria ε y se calcula mediante la ecuación (7):

$$E = \sigma \cdot \varepsilon \quad (\text{Región Elástica}) \quad (7)$$

Para determinar el área transversal inicial A_o de la probeta se consideró el espesor de cada una de las películas como el promedio de diez mediciones aleatorias tomadas a lo largo de la película con ayuda de un vernier o calibrador pie de rey. Se verificó además que las dimensiones del largo y el ancho de las probetas correspondieran con las solicitadas por la norma.

De igual manera, para agilizar el procesamiento de los datos recabados de los ensayos de tensión, se desarrolló un algoritmo que gráfica e imprime las curvas convencionales de esfuerzo normal – deformación normal con base en los datos de fuerza – extensión, al tiempo que señala el módulo de elasticidad, el esfuerzo máximo, y la elongación a la ruptura (ver ANEXO B). El módulo de elasticidad se determina para la zona de la curva de la prueba de tracción en la que el material presenta un comportamiento lineal (elástico). Esta zona tiende a determinarse de manera visual (subjetiva), sin embargo, por efectos prácticos del algoritmo, se definió como la región comprendida entre los segmentos de recta conformados por los puntos iniciales de la gráfica para

los cuales la pendiente (módulo elástico) no presenta una variación o cambio significativo mayor al 1% ($\alpha = 0.01$).

7.5 PROPIEDADES DE BARRERA

Los plásticos deben cumplir con una serie de requerimientos técnicos para poder ser fabricados en la industria y comercializados en el mercado. Una de las principales características por las que se destacan este tipo de materiales es por su excelente capacidad para actuar como barrera contra el intercambio de fluidos entre un medio interno y otro externo, así como por su nula interacción con elementos biológicos. Por este motivo son ampliamente usados en el envasado y empaquetado de alimentos, dado que permiten conservar de mejor manera estos artículos perecederos. En ese orden de ideas, se llevaron a cabo pruebas de solubilidad en agua, hinchamiento, contenido de humedad, permeabilidad, y de ángulo de contacto, sobre muestras extraídas de las películas estudiadas y en base a ello dar una aproximación del comportamiento del sistema.

7.5.1 Permeabilidad al Vapor de Agua: ASTM E96

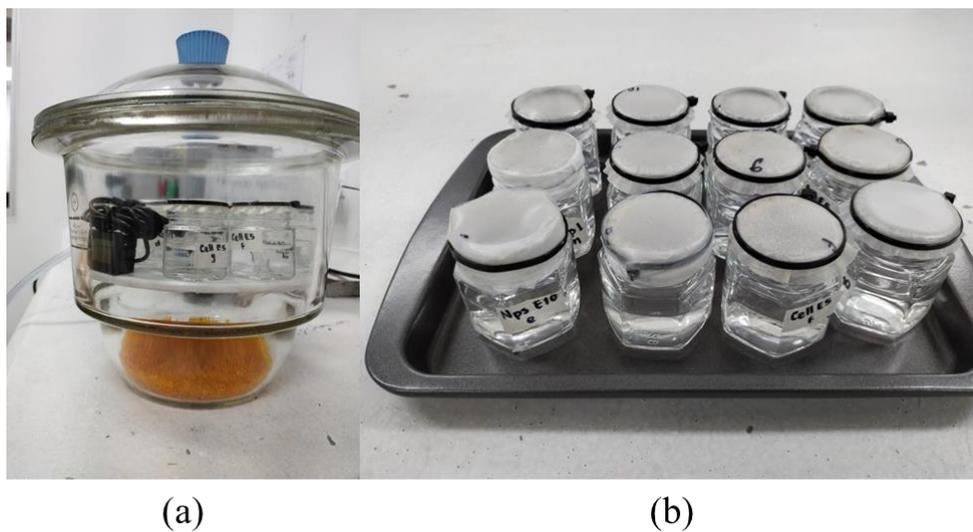
Se define como la tasa de tiempo de transmisión de vapor de agua a través de la unidad de superficie de un material plano de espesor unitario inducida por una diferencia de presión de vapor unitaria entre dos superficies en condiciones específicas de temperatura y humedad. Se siguieron los lineamientos establecidos en la norma ASTM E96 con algunas modificaciones. Cada película testeada se selló sobre la boca de un frasco de aproximadamente 30 mm de diámetro, con una cantidad de 20 ml de agua en su interior, el equivalente a la mitad de su capacidad o volumen total. Luego los frascos se introdujeron en una atmósfera de humedad controlada con gel de sílice al interior de un desecador (Figura 10(a)). Se registró la evolución del peso de los frascos (Figura 10(b)) cada dos horas durante 10 horas en total (Tongdeesoontorn et al., 2009). Con ello se determinó la tasa de transmisión de vapor de agua (ecuación (8)) y la permeabilidad de vapor de agua (ecuación (9)) a través de las muestras analizadas, como lo establece la norma, tal y como se sigue a continuación:

$$WVT = \frac{\Delta W}{\Delta t \cdot A} \quad (8)$$

$$WVP = \frac{WVT}{\Delta p} \cdot L = \frac{WVT}{S(R_1 - R_2)} \cdot L \quad (9)$$

donde ΔW corresponde al cambio del peso, Δt al cambio del tiempo, A al área de la boca del recipiente donde se efectúa la prueba, WVT es la tasa de variación del peso, Δp la diferencia de presión de vapor, S la presión de saturación del vapor a la temperatura de la prueba, R_1 la humedad relativa de la fuente expresada como fracción, R_2 la humedad relativa del sumidero de vapor expresado como fracción, L el espesor de la película de prueba, y finalmente WVP la permeabilidad al vapor de agua (Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials, E96/E96M – 10, 2010; Santana et al., 2019; Tongdeesontorn et al., 2009).

Figura 10. (a) Montaje de la prueba en el desecador, y (b) Preparación de los frascos



7.5.2 Ángulo de Contacto

Se analizó el ángulo de contacto de cuatro formulaciones de películas correspondientes a cada uno de los especímenes en sus concentraciones máximas (ver Tabla 10). Esto se hizo con la finalidad de analizar la hidrofiliicidad de los materiales en cuestión, una característica importante a la hora de decidir las potenciales aplicaciones del biopolímero. Para ello, se elaboró un montaje experimental con un microscopio PCE-WSM 100 (ver Figura 11) con el objetivo enfocado hacia un soporte de nivelación impreso en 3D (ver Figura 12), sobre el cual se colocó cada una de las muestras analizadas (ver Figura 13). Luego, se niveló la posición tanto del obturador como del

soporte de las películas, por efectos de sincronización, para garantizar calidad en la imagen, para reducir el error experimental, y para lograr una correcta medición del ángulo de contacto de la película, pues para ello es necesario que esta se encuentre alineada horizontalmente.

Las muestras se fijaron al soporte por medio de cinta de doble faz para evitar el enroscamiento, pues estas no presentaban una geometría completamente plana. Una vez organizado el montaje, se colocó una gota de agua ($20 \mu\text{L}$) sobre la superficie de la película con ayuda de una micropipeta, y justo en ese momento se empezaron a capturar micrografías para medir y registrar del cambio del ángulo de contacto cada 30 segundos durante 3 min. Las imágenes obtenidas fueron analizadas con ayuda del software ImageJ ® para la respectiva medición del ángulo.

Figura 11. Montaje Experimental: Ángulo de Contacto

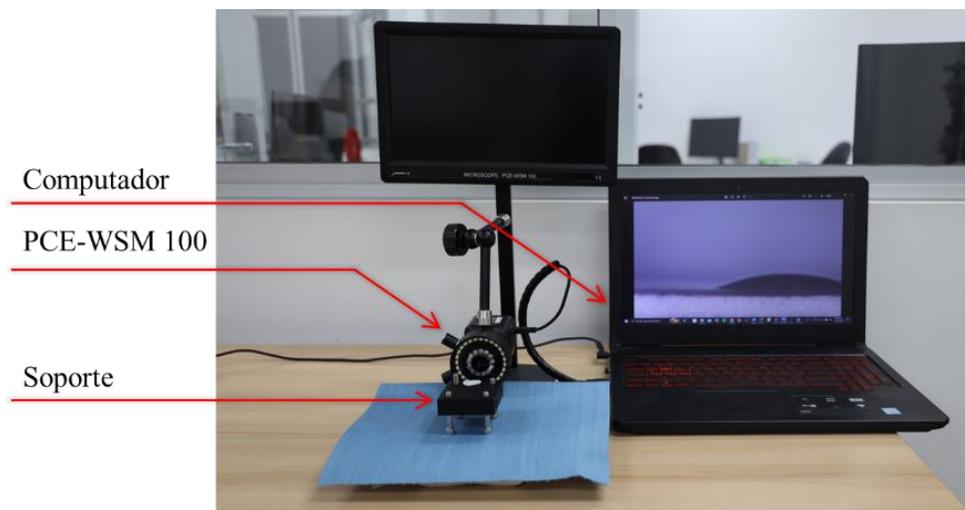


Figura 12. Vista en perspectiva del objetivo (lente), el soporte y la muestra

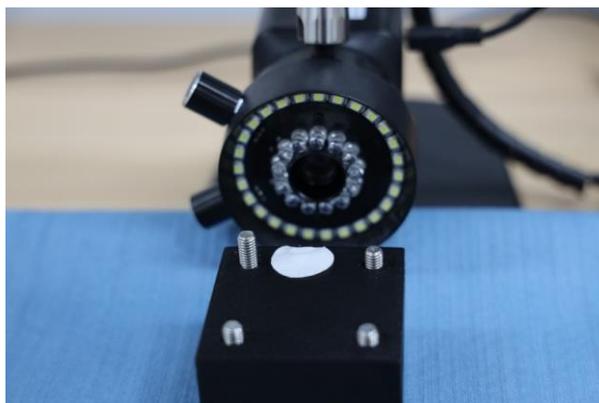
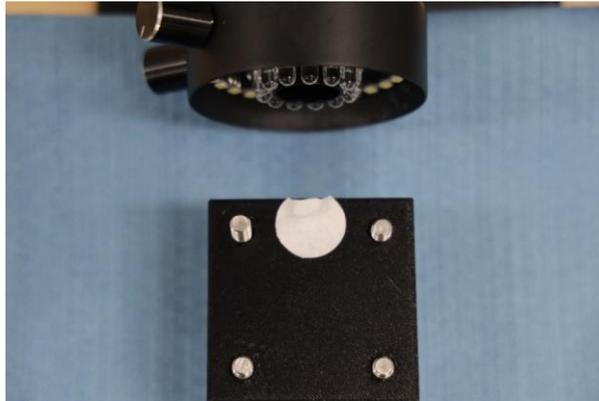


Figura 13. Vista superior de la escena: ángulo de contacto



7.5.3 Biodegradabilidad

Basado en (Ochoa-Yepes et al., 2019) se practicó una prueba de enterramiento en suelo a escala de laboratorio para cualificar y cuantificar el grado biodegradabilidad de muestras de las películas desarrolladas (ver Tabla 10). Para ello, se enterraron piezas cuadradas de cada sistema con unas dimensiones de 2 cm \times 2 cm en contenedores de plástico de 6 cm \times 6 cm \times 8 cm rellenos con humus a una profundidad de 2 cm para garantizar la degradación aeróbica del material. El compost fue hidratado dos veces al día para mantener un entorno de humedad favorable para la proliferación de los microorganismos encargados de la degradación de las películas. Con determinada frecuencia, se desenterró una muestra de cada sistema, se secó en un horno a 50°C durante 24 h, se pesó y se fotografió para registrar el avance de la degradación.

7.5.4 Prueba de Oxidación de Manzana

Las películas de almidón son transparentes, semitransparentes, insípidas, incoloras e insaboras; asimismo, la naturaleza, costo y fiabilidad del almidón, así como de los procesos para transformarlo, lo convierte en material de gran interés por sus potenciales aplicaciones en el envasado de alimentos (Torabi & Nafchi, 2013). Con base en ello, se adaptó el procedimiento reportado por Ma et al. (2021) en el cual cubren cortes frescos de manzana con películas plásticas elaboradas a partir de polisacáridos de papaya y almidón de maíz. Dicho estudio se hizo con la finalidad de evaluar de manera cualitativa si transcurrido cierto tiempo la manzana aún resultaba apetitosa para un grupo de panelistas encargados del análisis sensorial de la fruta. La

manzana en específico resulta muy buen elemento para medir la capacidad o función protectora de una película plástica, puesto que es muy sensible ante el mínimo procesamiento, debido principalmente al pardeamiento enzimático resultado de la oxidación del material (Ma et al., 2021).

Para el presente trabajo, se desinfectó cuidadosamente tanto la piel exterior de la fruta como el cuchillo empleado para la realización de los cortes. Una vez esterilizados los implementos y elementos del experimento, se procedió a dividir la manzana en seis cortes para cada uno de los siguientes escenarios: una muestra control sin recubrimiento, una muestra recubierta con un plástico comercial (“stretch film”, en inglés), y las cuatro muestras restantes para evaluar si las películas analizadas (Tabla 10) generan algún efecto protector al actuar como envoltorio de alimentos. Luego, se cubrió cada corte con la película a evaluar, y se tomó registro fotográfico del avance de la oxidación en intervalos de 12 horas durante un total de 60 horas. El concepto del resultado de la prueba es de tipo cualitativo y subjetivo, y estará sesgado a la observación y conclusiones del experimentador en función de su experiencia.

7.6 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Los datos obtenidos en los diferentes diseños experimentales planteados fueron analizados con ayuda de Microsoft Excel y MATLAB ®. Por medio del software mencionado se llevaron a cabo análisis de varianza bajo los supuestos de normalidad, varianza constante, e independencia. Los supuestos del ANOVA fueron validados gráfica y estadísticamente (ver ANEXO C) a partir del análisis de los residuales, como se indica en la Tabla 11:

Tabla 11. Métodos de verificación de supuestos elegidos

Supuesto	Test Gráfico	Estadístico de Prueba
Normalidad	Gráfica de Probabilidad Normal	Test de Shapiro-Wilk
Varianza Constante (Homocedasticidad)	Gráfica de valor ajustado vs residuo	Test de Bartlett (Para distribuciones normales)
Independencia	Residuos vs Orden de Observación	

A partir de las observaciones experimentales se determinaron los factores más significativos para un nivel de confianza del 95% y para cada sistema estudiado. Una vez verificados los supuestos del ANOVA, se calculó el valor P para cada una de las variables, así como las interacciones entre estas. De igual manera, se estimaron las ecuaciones de regresión de los modelos analizados, a partir de los datos muestrales, con sus respectivos coeficientes de determinación (R^2).

8 RESULTADOS

8.1 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE LA CELULOSA

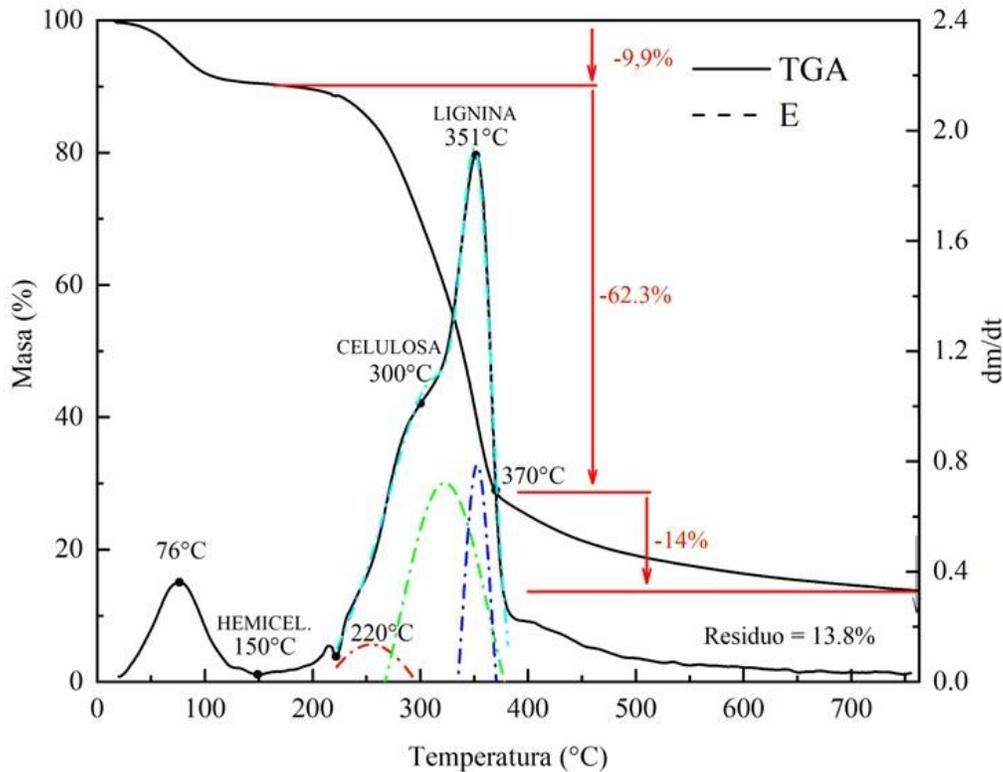
8.1.1 Análisis Composicional por Termogravimetría

Un punto importante por considerar al someter un material a un proceso de extracción química es, naturalmente, conocer o haber estimado de antemano el rendimiento que se espera obtener. De este modo, lo primero que se debe conocer del material estudiado es su composición, pues es en base a ello que se deberían ajustar los parámetros de los procesos de extracción utilizados para no comprometer la efectividad de estos. Como se mencionó en la sección 5.3 no existe consenso sobre la cantidad exacta de celulosa que posee el pergamino de café. En vista de ello se buscó una técnica para hacer una primera aproximación de la composición del pergamino. Así pues, el TGA surge como una técnica alternativa, menos costosa, rápida y fácil de usar para determinar la composición de la biomasa lignocelulósica (Gomes et al., 2018). Es beneficioso por su naturaleza de alto rendimiento (en línea) y es ideal para evaluar polímeros como la lignina, pero este método es destructivo, y la rampa de temperatura puede causar cambios en los analitos del polímero (Gomes et al., 2018).

Cuando se le aplica calor a la biomasa, esta comienza a experimentar una serie de reacciones que conllevan a cambios moleculares permanentes, y se sabe que la naturaleza de dichas reacciones varía en función de factores como la temperatura, la composición del material incinerado, y la atmósfera donde se llevan a cabo (Kok & Ozgur, 2017). Para el caso del pergamino, se efectuó un análisis de termogravimetría bajo una atmósfera inerte de nitrógeno, con la finalidad de evitar una incineración oxidativa (Mansaray & Ghaly, 1998). En otras palabras, el material fue sometido a un proceso de pirólisis en donde se registró progresivamente la variación de su masa en función de la temperatura. De los datos obtenidos se obtuvo la curva de descomposición térmica, detallada en la Figura 14. La derivada de dicha curva permite identificar las etapas o eventos característicos en los que ocurre la degradación de cada uno de los compuestos del pergamino. De acuerdo con R. S. Reis et al. (2020) y Mansaray & Ghaly (1998), se puede establecer que el *primer evento*, se ubica entre los 25°C y 150°C, con un pico de pérdida en 76°C, atribuible a la evaporación de agua y a la pérdida de componentes de baja masa molar, para una pérdida de masa del 9.9%; el *segundo evento*, en el rango de los 150°C a 350°C, con un máximo de 220°C, corresponde a la degradación de la hemicelulosa con una pequeña pérdida de

masa, lo que indica que es el componente lignocelulósico con menor estabilidad térmica; *el tercer y más importante evento*, registra una pérdida de masa del 62,3% entre los 275°C y los 350°C, con una cresta en 300°C, está asociada a la celulosa y parcialmente a la hemicelulosa; y un *último evento* entre los 250°C y los 500°C, con un pico en 351°C así como un punto de inflexión (desaceleración) en 370°C en relacionado con una pérdida de masa del 14% relacionado a la lignina. Finalmente, queda un residuo del 13.8% aproximadamente, que está compuesto por cenizas y óxidos metálicos.

Figura 14. Curva de Descomposición Térmica: Pergamino de Café



La hemicelulosa está formada por varios sacáridos (xilosa, manosa, glucosa, galactosa, etc.) que forman una estructura amorfa, rica en ramificaciones, que son fáciles de extraer de la fibra y de degradar térmicamente en forma de volátiles, evolucionando a gases a temperaturas relativamente bajas (R. S. Reis et al., 2020). La estabilidad térmica de la celulosa se debe a su estructura ordenada parcialmente cristalina, a que es un polímero lineal compuesto por unidades de glucosa, y también al enlazamiento por puentes de hidrógeno entre las cadenas de celulosa

(Poletto et al., 2013; R. S. Reis et al., 2020). Entretanto, la lignina está compuesta por grupos fenólicos, lo que demanda una mayor aplicación de energía para lograr el debilitamiento y posterior ruptura de los enlaces dobles de su estructura molecular, lo que se puede evidenciar en su amplio rango de descomposición térmica (Khandanlou et al., 2016).

8.1.2 Preexperimento

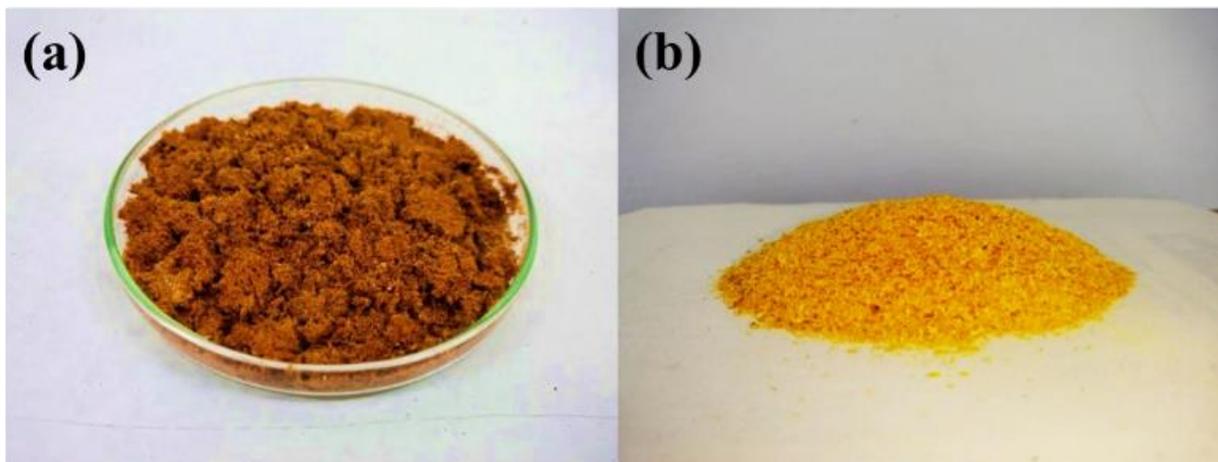
La metodología para optimizar la extracción de las microfibras fue validada mediante la ejecución de un preexperimento con diez réplicas, en el cual se mantuvieron las condiciones originales del experimento. Tanto la hidrólisis ácida como la alcalina se ejecutaron con las mismas condiciones reportadas por (Cao et al., 2010), con excepción del proceso de blanqueamiento, en el cual se prescindió del uso de peróxido de hidrógeno. En su lugar, se planteó una hidrólisis adicional para el blanqueamiento de la celulosa por medio de una solución de hipoclorito de sodio y ácido acético (Alcántara et al., 2020). En el preexperimento, se analizó la variación de la masa después de cada uno de los procesos hidrolíticos, tal como se muestra en la Tabla 12.

Tabla 12. Observaciones preexperimentales

Réplica	Masa postproceso (g)			
	Masa Inicial	Hidrólisis Ácida	Hidrólisis Alcalina	Blanqueamiento
1	20	12.32	6.40	5.19
2	20	16.94	8.30	7.00
3	20	13.35	8.54	5.80
4	20	09.38	6.37	5.67
5	20	10.78	7.36	6.15
6	20	13.41	7.22	6.59
7	20	13.69	7.66	6.95
8	20	11.73	7.26	5.98
9	20	14.72	9.04	6.76
10	20	12.67	7.11	5.86
Promedio (\bar{X})	20	12.90 ± 2.09	7.53 ± 0.88	6.20 ± 0.60
Pérdida de Masa Acum. ($\Sigma\%$)	0	35.50 ± 0.10	62.4 ± 0.04	69.0 ± 0.03

El conocimiento adquirido durante la ejecución del preexperimento permitió una mejor comprensión del comportamiento del sistema y fue de utilidad para trazar la hoja de ruta para optimizar los parámetros del proceso para la extracción de las microfibras. A partir de Tabla 12 se pudo inferir que las mayores pérdidas de masa se dan en la fase de deslignificación: 35.5% para la etapa ácida, 26.9% para la etapa alcalina y 6.7% para el blanqueo, para finalmente obtener un rendimiento promedio de celulosa del 31%. Por otra parte, se identificó que el tamaño de las partículas del pergamino influye en la eficacia del proceso, así como que el cambio de color en las soluciones constituye un indicador importante de este. Por ejemplo, en la hidrólisis ácida, un color opaco (Figura 15a) indica que hay que aumentar la concentración de ácido, mientras que un color claro (Figura 15b) indica que se ha alcanzado la concentración adecuada y da cuenta del correcto funcionamiento del proceso. De igual manera, se hicieron algunos ensayos no reportados para el preexperimento con el pergamino sin moler ni tamizar; sin embargo, estos intentos resultaron infructuosos, por lo que se decidió incorporar un proceso de molienda y tamizaje hasta lograr un tamaño de partícula estandarizado ($\text{Ø} < 2\text{mm}$).

Figura 15. Pergamino (a) parcialmente hidrolizado, e (b) hidrolizado



8.1.3 Hidrólisis Ácida

La Tabla 13 presenta los resultados experimentales de la medición del porcentaje de pérdida de masa, para la estimación del tratamiento con los parámetros más eficientes para la oxidación y disrupción de las primeras capas del pergamino de café, que como ya se dijo, presentan cierta resistencia a los procesos de hidrólisis alcalina por su naturaleza hidrofóbica. La verificación de

los supuestos del ANOVA se presenta en el ANEXO C. A diferencia de la hidrólisis alcalina y el blanqueamiento, este proceso fue ejecutado por cuadruplicado por dos razones: en primera, porque es un proceso crítico, puesto que de la correcta ejecución de este depende la efectividad del siguiente (como se pudo evidenciar en el preexperimento, Figura 15); y segundo, para reducir la dispersión de los datos y mejorar el coeficiente de determinación del modelo de regresión.

Tabla 13. Observaciones experimentales. Hidrólisis Ácida

T	Variables		Pérdida de masa por réplica (%)				Media (\bar{X})	Desv. Est (S)
	%(m/v)	Tiempo (h)	1	2	3	4		
1	2.5	1	20.46%	22.41%	23.71%	20.31%	21.73%	1.63%
2	2.5	2	27.89%	25.34%	24.09%	21.39%	24.68%	2.70%
3	2.5	3	28.68%	29.63%	25.13%	27.98%	27.85%	1.94%
4	5.0	1	32.85%	42.45%	31.55%	37.15%	36.00%	4.92%
5	5.0	2	45.54%	41.29%	43.79%	42.49%	43.28%	1.82%
6	5.0	3	43.90%	46.25%	43.45%	47.20%	45.20%	1.81%

Donde: **T:** Tratamiento; **%(m/v):** Concentración del reactivo, y; **Desv. Est:** La desviación estándar.

Del análisis estadístico del diseño, se dedujo que los niveles máximos del experimento proceden de los tratamientos 5 y 6 (ver Tabla 13), con tiempos de dos y tres horas respectivamente para una concentración del 5% de ácido nítrico en la solución acuosa. Se encontró que, aunque la concentración de HNO₃ y el tiempo son factores significativos (valor $p < 0.05$) dentro del experimento (ver Tabla 14), el primero es mucho más crítico y por tanto debe estar siempre en un nivel alto. De igual forma se puede apreciar que no existe un efecto de interacción significativo entre la concentración del ácido y el tiempo de reacción. Sin embargo, estos fueron considerados en el cálculo del modelo de regresión para mejorar el ajuste del modelo.

Tabla 14. Análisis de varianza: Hidrólisis Ácida

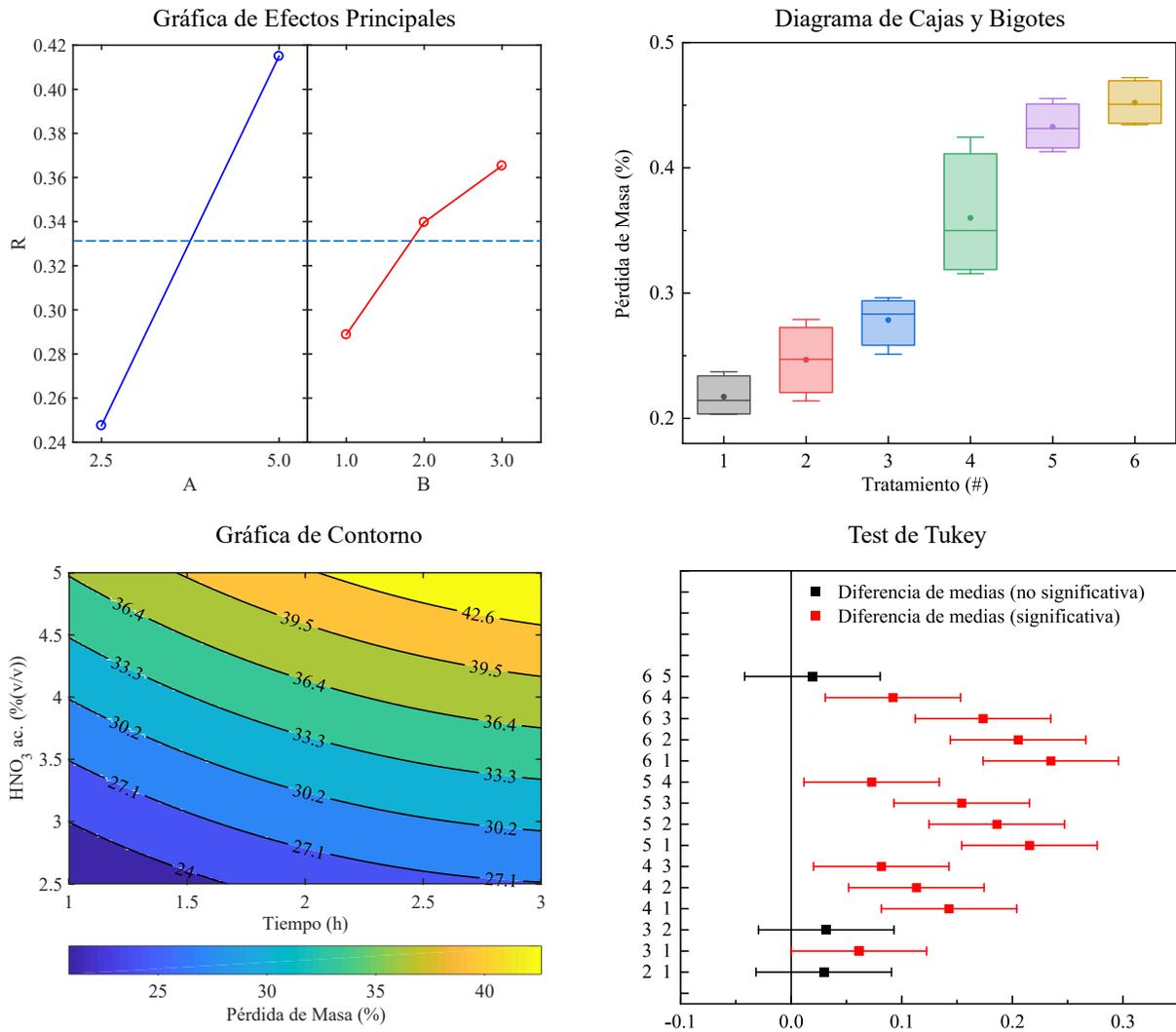
FUENTE	GL	SC AJUST.	MC AJUST.	VALOR F	VALOR P
Modelo	5	0.194513	0.038903	52.39	0
Lineal	3	0.192531	0.064177	86.43	0
A: HNO ₃ ac. %(m/v)	1	0.16817	0.16817	226.49	0
B: Tiempo de Reacción	2	0.024361	0.012181	16.4	0
A*B	2	0.001982	0.000991	1.33	0.288
Error	18	0.013365	0.000743		
Total	23	0.207878			

Asimismo, de la gráfica de efectos principales se puede concluir que es posible bajar el tiempo de reacción en una hora sin reducir significativamente el porcentaje de pérdida de masa (respuesta del sistema), hecho que fue verificado con la ejecución de una prueba de Tukey y que se puede apreciar también en el diagrama de cajas y bigotes con el solapamiento de las cajas para los tratamientos 5 y 6 (ver Figura 16). Mientras tanto, la gráfica de contorno presenta una aproximación del comportamiento del sistema en función de la ecuación de regresión del modelo que se muestra en la Tabla 15 con un coeficiente de determinación del 97.46%.

Tabla 15. Ecuación de regresión y coeficiente de determinación. Hidrólisis Ácida

Ecuación de regresión del modelo	R ²
$R = 0.00187 + 0.05652 \cdot A + 0.06242 \cdot B - 0.01183 \cdot B^2 + 0.00615 \cdot A \cdot B$	97.46%

Figura 16. Gráficos Estadísticos. Hidrólisis Ácida



8.1.4 Hidrólisis Alcalina

La Tabla 16 presenta los resultados experimentales de la medición del porcentaje de pérdida de masa, para la estimación del tratamiento con los parámetros más eficientes para la disolución de la lignina, cualquier remanente de hemicelulosas, y la subsecuente liberación de las microfibras de celulosa del pergamino de café. La verificación de los supuestos del ANOVA se presenta en el ANEXO C.

Tabla 16. Observaciones Experimentales: Hidrólisis Alcalina

T	Variables		Pérdida de masa por réplica (%)			Media (\bar{X})	Desv. Est (S)
	%(m/v)	Tiempo (min)	1	2	3		
1	1.5	45	36.32%	38.02%	35.87%	36.73%	1.13%
2	1.5	90	41.80%	44.10%	39.50%	41.80%	2.30%
3	3.0	45	41.73%	43.08%	43.48%	42.77%	0.92%
4	3.0	90	45.17%	44.07%	43.77%	44.33%	0.74%

Donde: **T**: Tratamiento; **%(m/v)**: Concentración del reactivo, y; **Desv. Est**: La desviación estándar.

Si la hidrólisis ácida se llevó a cabo de manera correcta, se espera que el tratamiento alcalino con NaOH termine de manera satisfactoria el proceso de deslignificación del pergamino de café. Por su parte, la gráfica de interacción de efectos (Figura 17) indica que, como se aprecia en la Tabla 7, tan sólo con doblar la concentración (T3) se obtiene una eficiencia similar a las condiciones originales del experimento (T2) en la mitad del tiempo. Ello se puede verificar en el análisis de varianza (Tabla 17), así como en la gráfica de contorno (Figura 18) que relaciona el rendimiento del proceso con los factores estudiados mediante un mapa de calor. Del análisis de varianza se puede establecer que el factor más significativo es la concentración del reactivo, a diferencia del tiempo y de la interacción entre concentración y tiempo que no supone mayores cambios en el porcentaje de pérdida de masa.

Tabla 17. Análisis de varianza: hidrólisis alcalina

FUENTE	GL	SC AJUST.	MC AJUST.	VALOR F	VALOR P
Modelo	3	0,009725	0,003242	4,11	0,049
Lineal	2	0,008818	0,004409	5,59	0,030
A: NaOH ac. %(m/v)	1	0,005524	0,005524	7,01	0,029
B: Tiempo de Reacción	1	0,003294	0,003294	4,18	0,075
A*B	1	0,000907	0,000907	1,15	0,315
Error	8	0,006307	0,000788		
Total	11	0,016032			

Tabla 18. Ecuación de regresión y coeficiente de determinación. Hidrólisis Alcalina

Proceso	Ecuación de regresión del modelo	R ²
Hidrólisis Alcalina	$R = 0.2219 + 0.0634 \cdot A + 0.00190 \cdot B - 0.000515 \cdot A \cdot B$	86.43%

Figura 17. Gráfica de interacción de efectos: hidrólisis alcalina

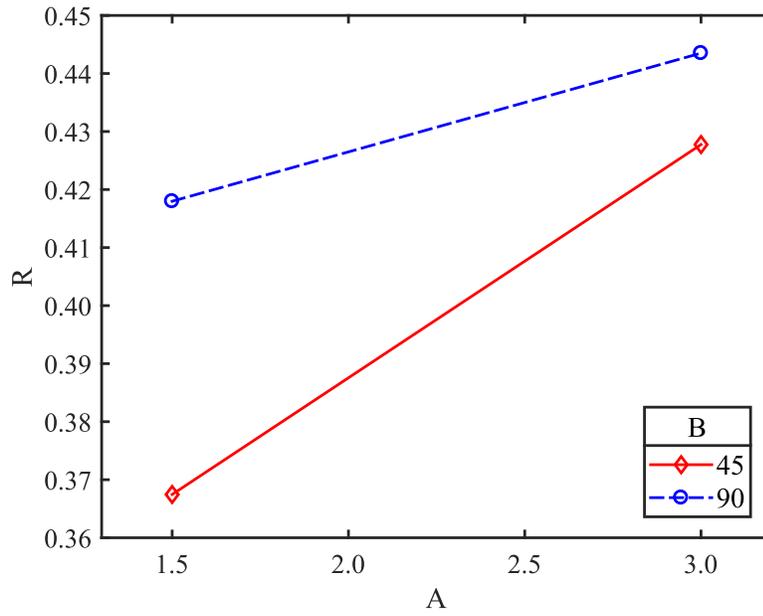
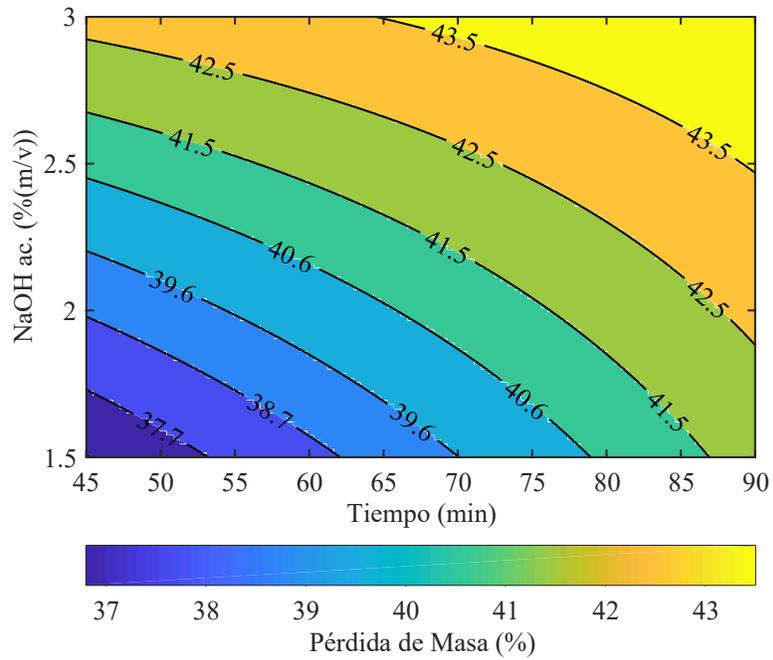


Figura 18. Gráfica de contorno: hidrólisis alcalina



8.1.5 Blanqueamiento

La Tabla 19 presenta los resultados para el diseño de experimentos del blanqueamiento, en el cual se puede apreciar una media muy similar para todos los tratamientos.

Tabla 19. Observaciones Experimentales. Blanqueamiento

T	Variables		Pérdida de masa por réplica (%)			Media (\bar{X})	Desv. Est (S)
	%(m/v)	Tiempo (h)	1	2	3		
1	(1:1:98)	30	11.9%	14.2%	12.9%	13.00%	1.15%
2	(1:1:98)	60	12.2%	14.1%	13.9%	13.40%	1.04%
3	(2:2:96)	30	13.4%	11.7%	13.8%	12.97%	1.12%
4	(2:2:96)	60	13.6%	12.4%	11.8%	12.60%	0.92%

En esta etapa se remueve cualquier residuo de lignina que haya quedado sobre la celulosa después del tratamiento alcalino. Para evaluar su eficacia, se practicó el análisis de varianza a los datos obtenidos luego de la ejecución del experimento como se indica en la Tabla 20. Luego, se encontró que los factores estudiados no tienen un efecto significativo sobre la pérdida de masa del material, lo que confirma la sospecha que se tenía sobre las observaciones experimentales. Ello supone que se puede prescindir de los demás tratamientos y que con el tratamiento 1 se lograría un rendimiento significativamente igual que para con los tratamientos 2, 3 y 4, respecto del porcentaje de pérdida de masa.

Tabla 20. Análisis de varianza: Blanqueamiento

FUENTE	GL	SC AJUST.	MC AJUST.	VALOR F	VALOR P
Modelo	3	0,000096	0,000032	0,28	0,835
Lineal	2	0,000052	0,000026	0,23	0,798
A	1	0,000052	0,000052	0,46	0,516
B	1	0,000000	0,000000	0,00	0,979
A*B	1	0,000044	0,000044	0,39	0,549
Error	8	0,000901	0,000113		
Total	11	0,000997			

8.1.6 Detección de grupos funcionales por picos de absorbancia (UV-Vis)

Del análisis de los licores residuales del proceso de la hidrólisis ácida se obtuvieron los espectros de absorbancia que se muestran en la Figura 19, para cada uno de los tratamientos estudiados. De primera mano se puede apreciar un cambio en la geometría de la curva cuando la concentración del ácido (HNO_3) se duplica. Para una mejor visualización de este fenómeno se agruparon los espectros por tratamientos según el nivel de concentración del reactivo en gráficas separadas, como lo detalla la Figura 20(a) para la solución de HNO_3 ac. al 2.5%(v/v), y la Figura 20(b) para la solución de HNO_3 ac. al 5.0%(v/v). Para una baja concentración (Figura 20(a)), aparecen dos máximos de absorción a longitudes de onda entre [240-250] nm y [270-280] nm, respectivamente. La primera absorción máxima corresponde a compuestos de iones fenolatos de la lignina (Mohamad Ibrahim et al., 2017). El segundo pico de absorbancia está relacionado con el furfural y el hidroximetil furfural, que son los principales productos de degradación catalizada por ácidos de las pentosas y hexosas (Hyman et al., 2007). Las pentosas y hexosas están presentes en la estructura de la hemicelulosa debido a su compleja estructura de heteropolímero ramificado (Lu et al., 2021). Por otra parte, cuando se duplica la concentración de ácido nítrico (Figura 20(b)) se genera un ensanchamiento de la banda de absorción, así como de su intensidad, lo que desplaza su centro o pico máximo a los 260 nm. Este aumento en la absorbancia se debe al incremento del número de unidades de bifenilo, lo que indica que dicho cambio en la concentración del tratamiento ácido provoca una mayor condensación de las unidades de lignina (Pew, 1959; Rammon et al., 1982). Asimismo, aparece una banda de absorción entre [315-330] nm asociada al ácido p-cumárico y al ácido felúrico. Estos compuestos son derivados de la lignina y se encuentran en los hidrolizados de biomasa (Hyman et al., 2007). El aumento de la absorción en las longitudes de onda altas ocurre en gran medida por la presencia de grupos carbonilo de cadena lateral, resultantes de procesos de oxidación durante la hidrólisis con HNO_3 (Rammon et al., 1982). De igual manera, para la concentración baja (Figura 20(a)), el máximo de absorbancia en 280 nm también está ligado a la absorción del anillo aromático de la lignina; mismo pico que decrece para el caso de la concentración alta (Figura 20(b)), probablemente, por la oxidación de los núcleos aromáticos de estructuras no aromáticas como los quinonoides (Rammon et al., 1982).

Figura 19. Espectrograma UV-Vis: Hidrólisis ácida

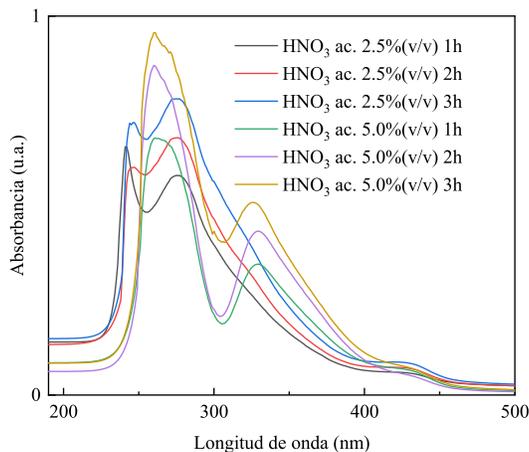
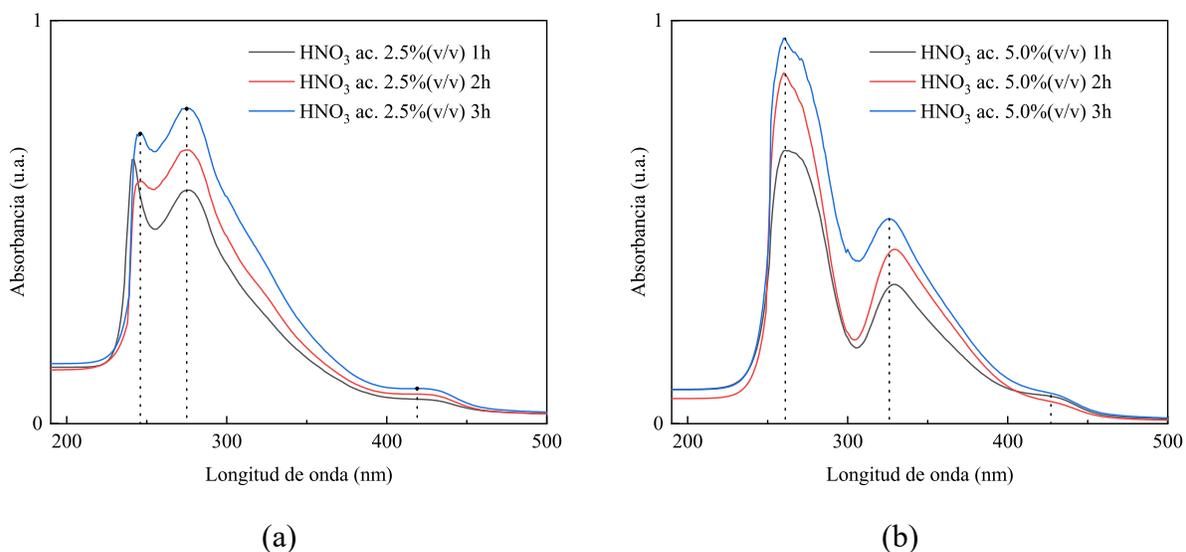


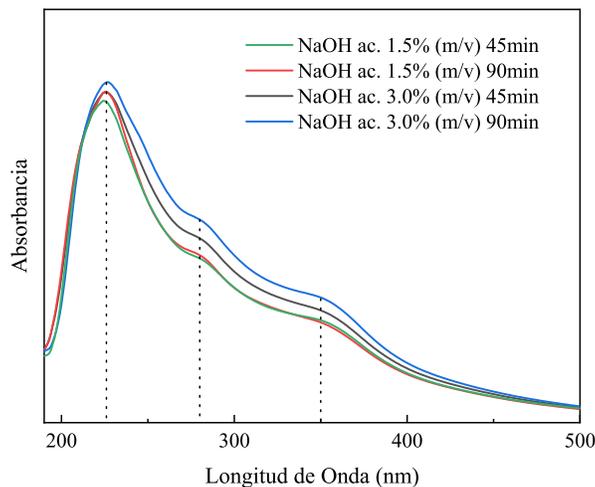
Figura 20. Espectrogramas UV-Vis: HNO₃ ac. (a) al 2.5%, y (b) al 5.0%(v/v)



Al igual que para la hidrólisis ácida, los filtrados de la hidrólisis alcalina fueron analizados por UV-Vis como se aprecia en la Figura 21. Diversos autores coinciden en que la lignina presenta un máximo pico de absorbancia en 280 nm, lo que corresponde a grupos hidroxilos fenólicos no conjugados y a la fracción aportada por la estructura del anillo aromático de la molécula de la lignina (Awungacha Lekelefac et al., 2015; Chen et al., 2021; Fang et al., 2000; Shende et al., 2012). Sin embargo, debido al efecto hipocrómico del NaOH, dicha absorción principal (280 nm) se desplaza a longitudes de onda más cortas entre los 214 y los 222 nm (Alzagameem et al., 2018). Entretanto, la absorción que se desplaza a la región de la longitud de onda larga se debería

a dos factores: en primer lugar, por el color de la lignina, pues está claro que la absorción la lignina se consideró de longitudes de onda visibles por sus colores oscuros (Chen et al., 2021; Fang et al., 2000; Ohnishi et al., 1989); así como por la existencia de grupos fenólicos conjugados con picos de absorbancia para longitudes de onda entre los 345 y los 350 nm (De et al., 2020). En la Figura 21 se aprecia que los picos de absorbancia coinciden con lo reportado por la literatura, de lo que se infiere que la sustancia disuelta en el proceso alcalino está conformada principalmente por lignina. De aquí se puede decir que la espectrofotometría ultravioleta ofrece un método conveniente para analizar cualitativa y cuantitativamente la lignina en solución (Yin & Dense, 1992).

Figura 21. Espectrograma UV-Vis: Hidrólisis Alcalina



Los resultados que se observan tanto para la hidrólisis ácida (Figura 19) como para la alcalina (Figura 21) son proporcionalmente similares a los porcentajes de pérdida de masa obtenidos en los diseños experimentales, pero no son vinculantes. Es decir, existe cierta correlación entre los picos de absorbancia y el porcentaje de masa eliminada, pero se requieren análisis adicionales para poder hacer aseveraciones mejor fundamentadas. Por ello entiéndase que, si bien este método sólo se empleó para detectar y comparar grupos funcionales, también es posible utilizarlo como herramienta para cuantificar la concentración de una determinada sustancia a través de la elaboración de curvas de calibración, hechas a partir de valores de absorbancia para concentraciones conocidas, para lo cual se requerían blancos de referencia con los que no se contaban para el momento de ejecución del presente trabajo.

8.1.7 Condiciones Óptimas Para La Extracción De Microfibras

De los diseños experimentales anteriores y sus correspondientes análisis estadísticos se puede concluir que, en general, el factor que más influye sobre el rendimiento de proceso en términos de pérdida de masa es la concentración del reactivo. No obstante, en el caso del blanqueamiento ninguna de las variables analizadas tuvo algún efecto significativo sobre la pérdida de masa. Con base en lo anterior se estableció que las condiciones adecuadas por proceso para el proceso de extracción de microfibras de celulosa a partir del pergamino de café son las siguientes:

- Hidrólisis Ácida: HNO_3 ac. 5% (v/v), durante 2 horas.
- Hidrólisis Alcalina: NaOH ac. 3% (m/v), durante 45 min.
- Blanqueamiento: $\text{NaClO} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ en una relación de (1:1:98) partes, durante 30 minutos, si se quiere priorizar la pérdida de masa; o en una relación de (2:2:96) partes, durante 30 minutos, si se quiere priorizar la blancura de las microfibras obtenidas.

Claro está, que además de las condiciones anteriores se debe garantizar el cumplimiento de los factores fijos del experimento, que en este caso sería el tamaño inicial de partícula ($\varnothing < 2\text{mm}$), la temperatura (80°C), y la velocidad de agitación (1000 r/min).

Figura 22. Evolución del pergamino de café con los tratamientos químicos



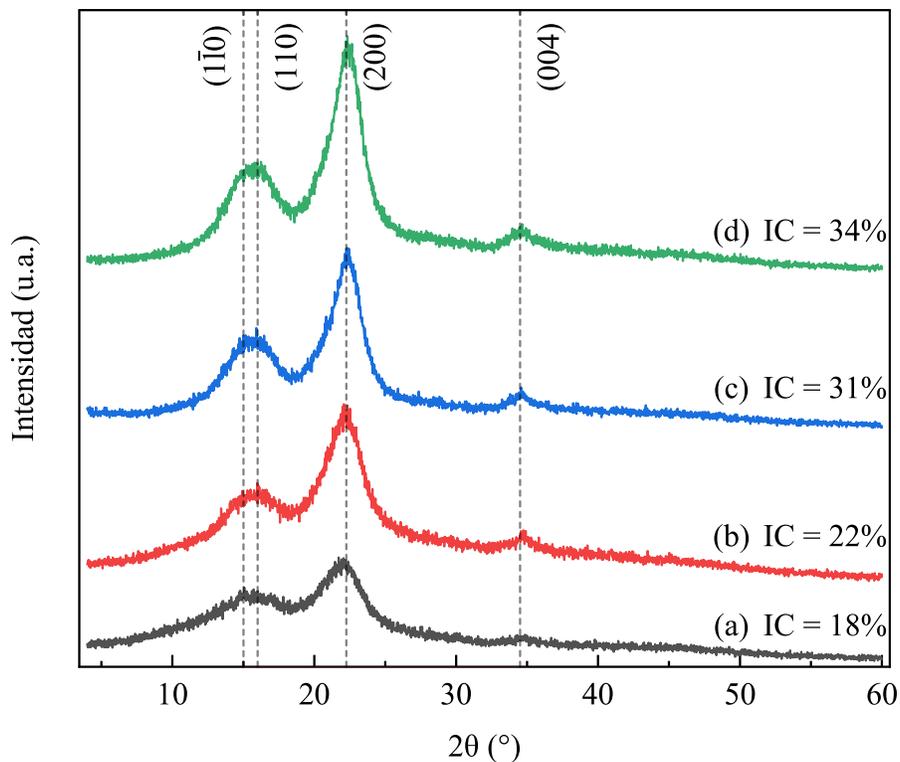
8.2 ESTRUCTURA Y MORFOLOGÍA DEL PERGAMINO DE CAFÉ Y SUS DERIVADOS

8.2.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La celulosa es un material polimorfo, por lo que, según su origen, forma de obtención, o procesos de transformación a los que haya sido sometido puede presentar diversas estructuras cristalinas sin que su composición química varíe (Park et al., 2010). En la naturaleza la celulosa

presenta una forma nativa denominada celulosa tipo I, que a su vez existe en dos alomorfos, la I α (procedente de algas y bacterias) y la I β (propia de las plantas); este tipo de celulosa es extraída de fibras lignocelulósicas bajo las técnicas tradicionales de blanqueo (Kabir et al., 2021). Una de las diferencias entre estos alomorfos es la disposición de los enlaces de hidrógeno entre las cadenas de celulosa, lo que en cierto modo determina la rectitud de estas, e imparte propiedades mecánicas y estabilidad térmica mejoradas a las fibras celulósicas como se puede apreciar en el TGA en la sección 8.1.1 (Poletto et al., 2013). Así pues, los análisis de XRD (Figura 23) constituyen un primer acercamiento de lo que se podría esperar de un material a partir de su ordenamiento cristalino.

Figura 23. Espectros XRD de: (a) Pergamino de Café, (b) Pergamino Hidrolizado, (c) Celulosa, (d) Celulosa Blanqueada (Tipo I β).



La Figura 23 presenta los patrones de XRD del pergamino de café sin tratar (a), del pergamino post hidrólisis ácida (b), post hidrólisis alcalina (c), y post blanqueamiento (d). En este caso todos los espectros exhiben y mantienen la misma forma cristalina, con picos de difracción específicos de una celulosa de tipo I β (2θ : 15° (1 $\bar{1}$ 0), 16° (110), 22° (200), y 34° (004)) como lo

reportan diversos autores (Collazo-Bigliardi et al., 2018; Johar et al., 2012; R. S. Reis et al., 2020). Igualmente, se puede evidenciar un aumento gradual en el porcentaje de cristalinidad del pergamino de café, a medida que este es sometido a los diferentes procesos químicos al igual que lo reportan diferentes autores (Collazo-Bigliardi et al., 2018; Islam et al., 2017). Según Nguyen et al. (2013) e Islam et al. (2017), este fenómeno tiene lugar por la remoción de las componentes no-celulósicas, regiones amorfas en la estructura del material tratado, puesto que son más vulnerables a los ácidos a diferencia de las estructuras cristalinas. Ello se pudo constatar en los análisis de UV-Vis (sección 8.1.6) practicados a los filtrados recuperados posteriormente a cada uno de los procesos hidrolíticos, al verificar la presencia de grupos funcionales propios de la hemicelulosa y de la lignina en las soluciones gastadas de ácido nítrico e hidróxido de sodio, respectivamente.

Nguyen et al. (2013) también menciona que, al modificar las condiciones de proceso de las hidrólisis, como el aumentar los tiempos de reacción o la temperatura de trabajo del sistema, las cadenas poliméricas de las fracciones cristalinas del material se ven ligeramente afectadas y con ello el índice de cristalinidad decrece. No obstante, entre los espectros (b) y (c) de la Figura 23 se nota un cambio considerablemente mayor en el IC a diferencia de los espectros (a) y (b), lo que da a entender que la hidrólisis alcalina tiene un efecto más significativo sobre este parámetro, respecto a la hidrólisis ácida. Luego, si se tiene en cuenta que los porcentajes de pérdida de masa (Sección 8.1) para la hidrólisis ácida son mayores que para la alcalina, y que están relacionados con la disolución de hemicelulosa como se constató en el UV-Vis, se puede deducir que la lignina posee una estructura mucho menos ordenada (más amorfa) en comparación con los xilanos (hemicelulosas).

La cristalinidad de las microfibras de celulosa se atribuye a su estructura química, en la cual cada monómero posee tres grupos hidroxilos con la habilidad de formar enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares entre las cadenas de celulosa lo que permite conformar una estructura muy compacta (Collazo-Bigliardi et al., 2018). El aumento de la cristalinidad estaría dado por el crecimiento y realineación en paralelo de los cristalitos individuales de la celulosa, liberados como consecuencia de la ruptura de los enlaces glicosídicos dentro del ordenamiento lignocelulósico, rompimiento propiciado a su vez por la penetración de iones hidronio en las regiones amorfas del material (de Souza Lima & Borsali, 2004; R. Li et al., 2009).

8.2.2 Análisis SEM: Morfología Superficial

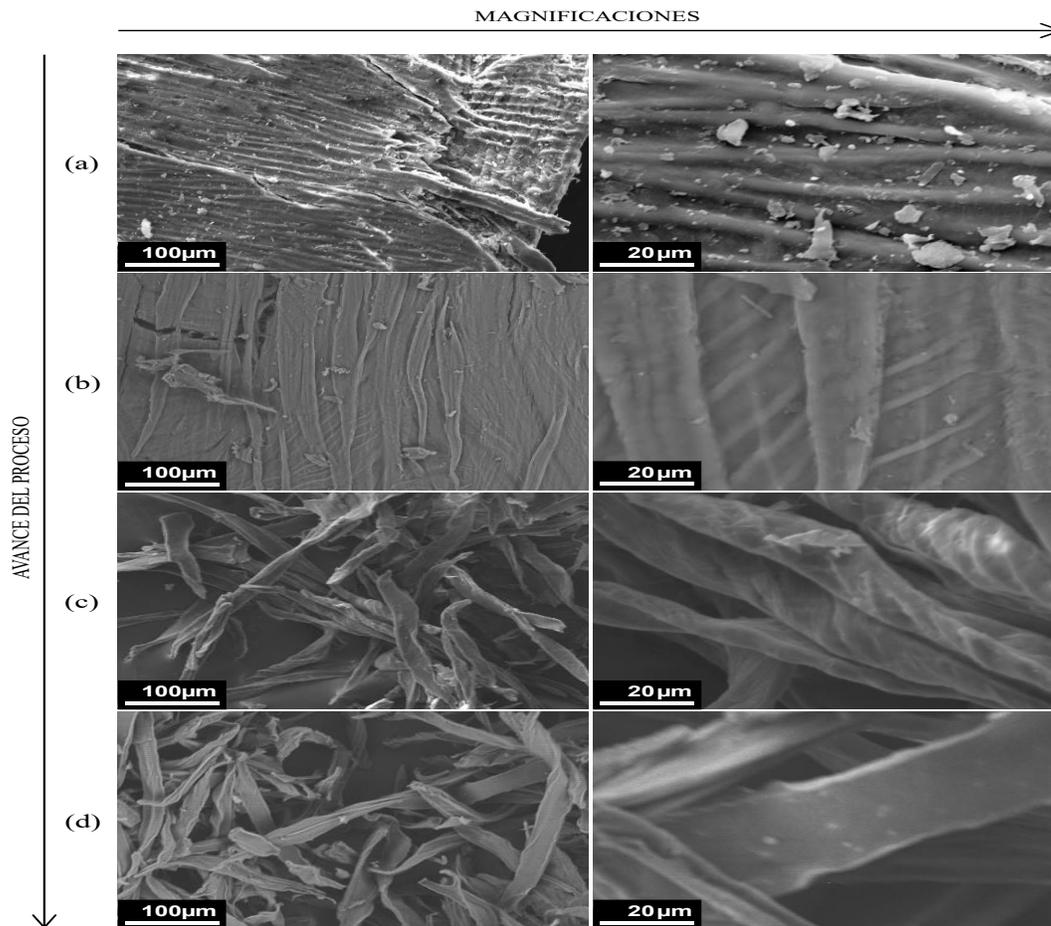
La Figura 24 presenta las micrografías practicadas al pergamino de café, y a las muestras de los residuos sólidos obtenidos en los procesos de las hidrólisis ácida, alcalina, y de blanqueamiento. Los cambios superficiales que se pueden apreciar en las imágenes dan cuenta y explican el cambio en el color del material a medida que avanza el proceso de degradación de los componentes lignocelulósicos (Figura 22). De primera mano puede apreciarse una estructura rígida y compacta en la morfología del pergamino de café (Figura 24(a)), y se observa que las fibras naturales que lo componen están organizadas de manera paralela y plegadas helicoidalmente, mientras que las ceras, pectinas, y el material de unión intercelular rodean la superficie en forma de capa protectora (Collazo-Bigliardi et al., 2018).

Además, el pergamino de café presenta una superficie ondulada compuesta por múltiples surcos (Figura 24(a)). Este material podría describirse como una compleja red de capas planas entrelazadas con filamentos que proporcionan soporte y consistencia a la matriz lignocelulósica. Esta estructura denota ser un sistema fuertemente agrupado, rígido y altamente ordenado, y su superficie refleja una morfología lisa, salvo una región rasgada por la molienda mecánica realizada previamente (Nargotra et al., 2018). Tras la hidrólisis ácida, comienzan a aparecer cintas largas y delgadas (microfibras de celulosa) dispuestas paralelamente en una misma dirección y unidas entre sí por finos hilos, correspondientes a cadenas de hemicelulosa (Figura 24(b)). Los cambios que se producen entre fase y fase pueden explicarse por la disolución o ruptura de un tercer componente (lignina) que actúa como elemento de recubrimiento y unión entre los espacios intersticiales del material como un cemento (Collazo-Bigliardi et al., 2018; M. D. Smith, 2019). Según estas observaciones, el ácido nítrico ataca directamente a la hemicelulosa y a una pequeña fracción de la lignina, aumentando así la superficie expuesta para el tratamiento alcalino (Sahoo et al., 2018).

Por otra parte, el posterior tratamiento con hidróxido de sodio disminuye el grado de polimerización, aumenta la superficie interna del material, altera la estructura y facilita la dilución de la lignina, lo que contribuye a la segregación de las microfibras de celulosa (Collazo-Bigliardi et al., 2018; Singh et al., 2014) (Figura 24(c)). Igualmente, como se verificó en los análisis de XRD (sección 8.2.1), la remoción de estas sustancias amorfas (lignina y

hemicelulosa) deriva en el incremento del índice de cristalinidad del material (Loow et al., 2016). Todo ello favorece la penetración de los agentes blanqueadores en la estructura (Kallel et al., 2016). En el proceso de blanqueo, las fibras sufren una transformación superficial, pasando de un aspecto globular a uno plano, lo que puede deberse a la eliminación de restos de lignina, y que además explicaría el cambio de color (Figura 24(d)). Según Collazo-Bigliardi et al. (2018) la solución de hipoclorito de sodio atacaría directamente a los anillos aromáticos de la lignina, lo que refuerza la afirmación de que el cambio de apariencia de las microfibras se debe a la depuración de estas fracciones.

Figura 24. Micrografías SEM de: (a) pergamino, (b) pergamino hidrolizado, (c) celulosa natural, y (d) celulosa blanqueada



De igual manera, a partir de la micrografía SEM de las microfibras de celulosa se elaboró un estudio de granulometría con la finalidad de estimar el diámetro esperado del material. En ese

orden de ideas, la Figura 25 presenta el histograma y la curva de distribución de tamaño (diámetro) desarrolladas a partir de cincuenta mediciones aleatorias tomadas mediante el software ImageJ®. Se encontró que los datos se ajustan a una distribución de Cauchy-Lorentz en un 97.81% (coeficiente de determinación), con una función definida por los parámetros que se indican en la Tabla 21. Por otra parte, se halló que las microfibras de celulosa presentan un diámetro promedio (valor esperado) de $22.75 \mu\text{m} \pm 0.12 \mu\text{m}$.

Figura 25. Gráficas de Distribución Diametral: Microfibras de Celulosa

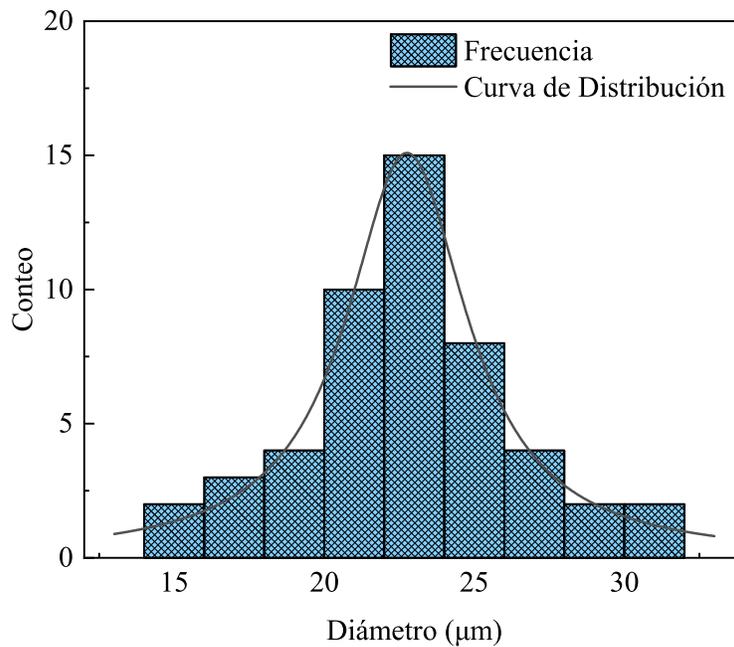


Tabla 21. Parámetros de función de distribución: Diámetro de las Microfibras de Celulosa

Modelo	Lorentz
Ecuación	$y = y_0 + \left(2 \cdot \frac{A}{\pi}\right) \cdot \left(\frac{w}{4 \cdot (x - xc)^2 + w^2}\right)$
y_0	-0.00875 ± 0.43323
xc	22.75564 ± 0.12035
w	4.90597 ± 0.44993
A	116.33285 ± 11.19646
Chi^2 Reducido	0.47
R^2 (COD)	0.98468
R^2 Ajustado	0.97811

8.2.3 Estructura Vibracional Y Estequiometría (FTIR)

Los espectros FTIR practicados al pergamino de café y a la celulosa blanqueada, se muestran en la Figura 26, junto a sus respectivos modos vibracionales reportados en la Tabla 22. En $3\ 335\text{ cm}^{-1}$ se puede apreciar una ancha banda de absorbancia atribuible a la vibración de tensión del enlace O–H correspondiente a los grupos hidroxilos y como esta se vuelve más notoria con la eliminación de las fracciones lignocelulósicas del material, como la lignina y la hemicelulosa (Sajid et al., 2021). En $2\ 910\text{ cm}^{-1}$ se reporta un estiramiento asimétrico del enlace C-H, presente en los compuestos lignocelulósicos, cuya absorbancia aumenta para el espectro de las microfibras (Ludueña et al., 2013; Sajid et al., 2021). Otro punto interesante para resaltar es el pico de absorbancia centrado en $1\ 730\text{ cm}^{-1}$ responsable del estiramiento del enlace C = O del grupo carbonilo que desaparece luego de los tratamientos químicos con la eliminación de la hemicelulosa, como se puede constatar en el espectro de las microfibras; mismo fenómeno que ocurre con otros grupos funcionales asociados a la lignina tal y como ocurre en $1\ 512\text{ cm}^{-1}$, con la vibración del anillo de benceno (R. S. Reis et al., 2020). Por el contrario, en los picos centrados en $1\ 160\text{ cm}^{-1}$ y $1\ 020\text{ cm}^{-1}$ presentan un aumento en la absorbancia por la deformación angular de enlaces C – O y por la absorción de enlaces de tipo C – O – C propios de la celulosa . Este último aumento tendría lugar por el rompimiento de uniones entre moléculas de celulosa – lignina y celulosa – hemicelulosa, con lo que habría en teoría, más grupos funcionales con igual estructura.

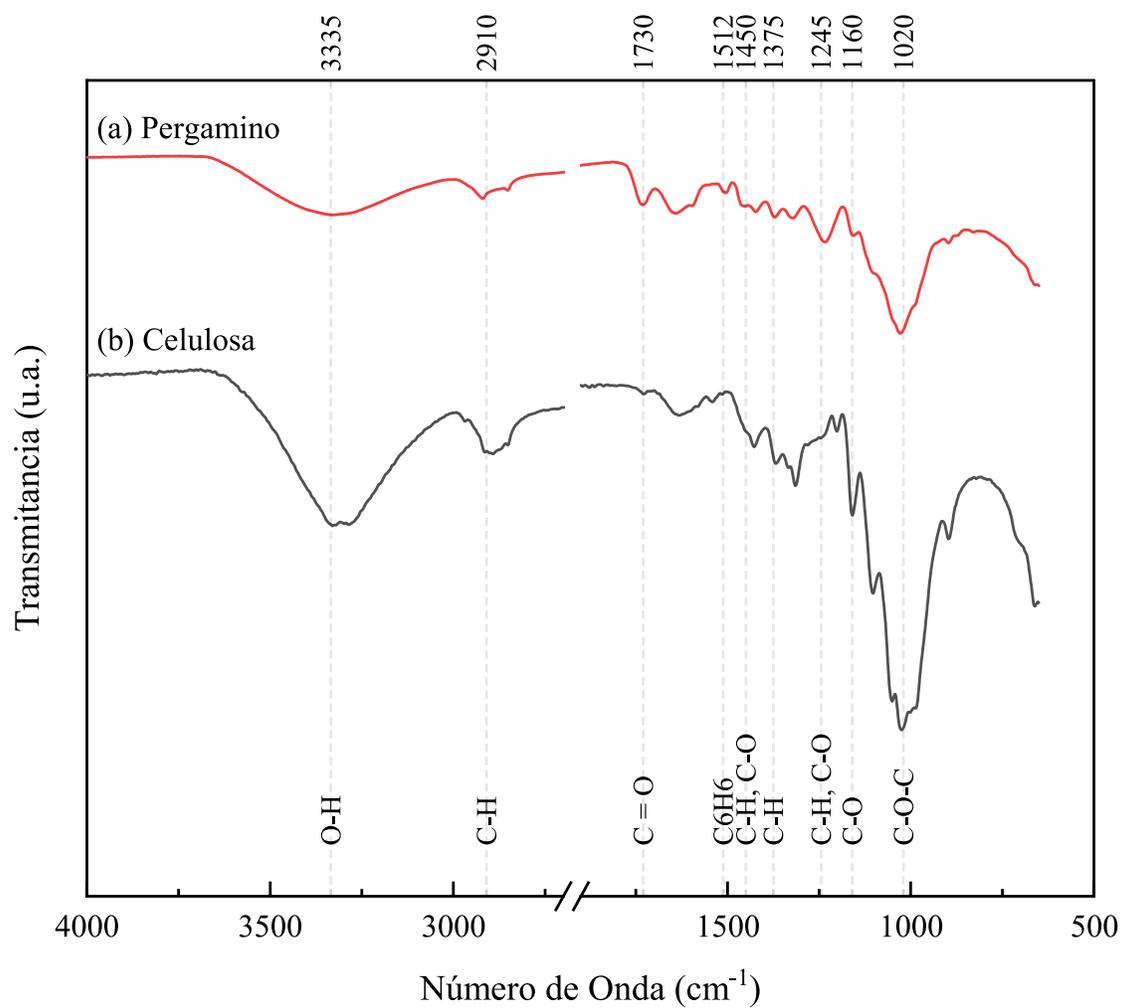
Tabla 22. Modos vibracionales del Pergamino y la Celulosa

Número de onda (cm^{-1})	Tipo de vibración
3 335	Estiramiento del enlace O-H presente en la celulosa.
2 910	Estiramiento asimétrico del enlace C-H, presente en los compuestos lignocelulósicos
1 730	Estiramiento del enlace C = O del grupo carbonilo presente en la hemicelulosa y la lignina
1 512	Vibración del anillo de benceno, presente en la lignina.
1 450, 1 245	Estiramiento de enlaces C-H y C-O del grupo aril-alquil éter presente en la lignina.

1 375	Deformación angular de grupos C-H, característicos de la celulosa.
1 020	Vibración de tensión C-O-C de los anillos piranósicos del esqueleto de la celulosa y hemicelulosa.

Basado en: (Ludueña et al., 2013; R. S. Reis et al., 2020; Sajid et al., 2021)

Figura 26. FTIR: Evolución del pergamino con los tratamientos químicos

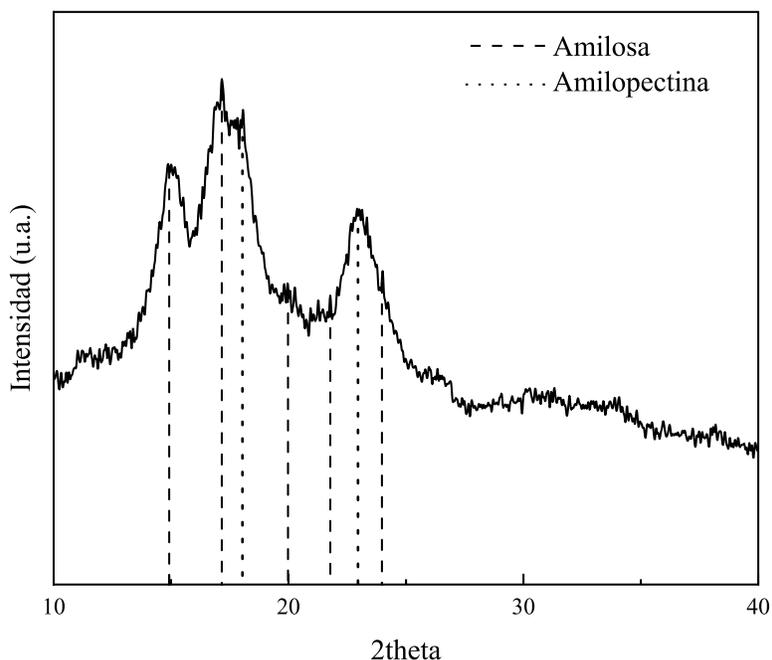


8.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES

8.3.1 Almidón De Yuca

La Figura 27, presenta un análisis de XRD practicado al almidón de yuca, con el objeto de conocer un poco más sobre su estructura molecular. Respecto a este, se puede apreciar en los planos 17° y 18° la presencia de amilopectina y amilosa respectivamente. Según (Pineda-Gómez et al., 2014) la amilosa presenta picos intensos en $17,96^\circ$, $22,92^\circ$, $15,10^\circ$, $17,14^\circ$, $16,80^\circ$ y $18,13^\circ$; particularmente, los picos en $15,1^\circ$ y $23,0^\circ$ se han identificado como patrones característicos de un almidón de tipo A. Una forma de diferenciar la amilosa de la amilopectina es que esta no presenta picos en los planos previamente mencionados, los cuales si se han identificado en estructuras de amilopectina. Asimismo, el alto índice de cristalinidad del almidón ($31,3\%$) estaría relacionado con la presencia de la fase cristalina de amilopectina (Pineda-Gómez et al., 2014).

Figura 27. Espectro XRD: Almidón de Yuca



Por otra parte, se tomaron micrografías SEM a partir de una muestra del almidón de yuca utilizado. Sobre la micrografía del almidón (ver Figura 28(a)) se practicaron cincuenta mediciones aleatorias, sobre las cuales se elaboró un estudio de granulometría con el que se

determinó un valor esperado del diámetro de grano de $10.80 \mu\text{m} \pm 0.20 \mu\text{m}$. Las mediciones y los resultados se obtuvieron con ayuda del software ImageJ® y OriginLab®, respectivamente. Los datos, el análisis y los estadísticos obtenidos se ajustaron a un modelo de distribución log-normal con una precisión del 98.25%. La Tabla 23 detalla los parámetros de la función de distribución de diámetro para el almidón. Los gránulos de almidón presentan entonces, una forma semiesférica simétrica, así como un tamaño de gránulo pequeño y uniforme, lo que de cierta manera explica la cristalinidad del material, a diferencia de otros almidones cuya microestructura es heterogénea (Pineda-Gómez et al., 2014).

Figura 28. SEM y Curva de Distribución Granulométrica: Almidón de Yuca

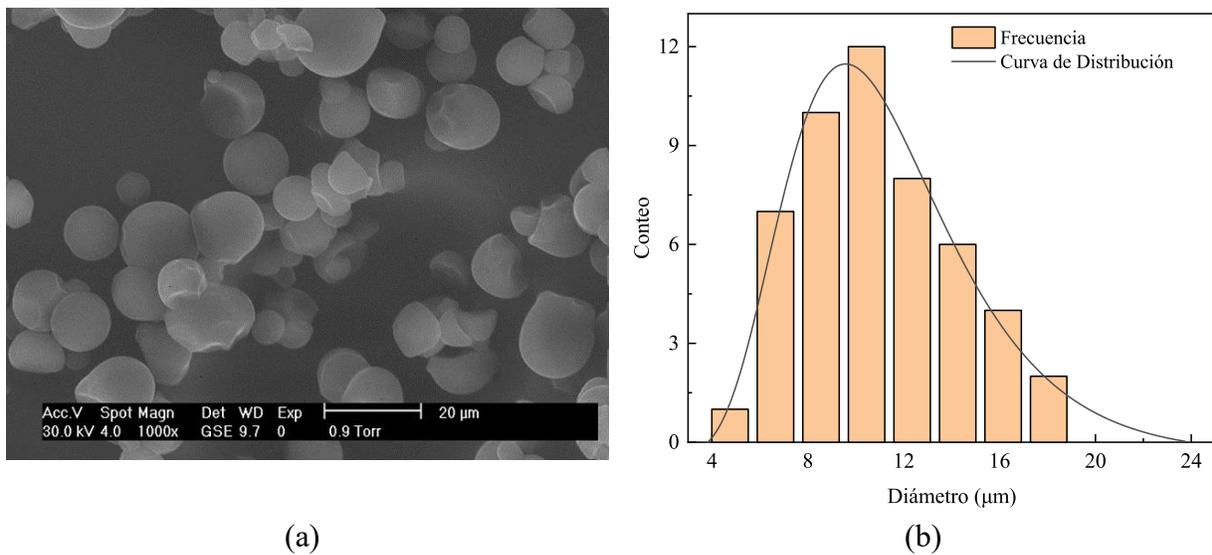


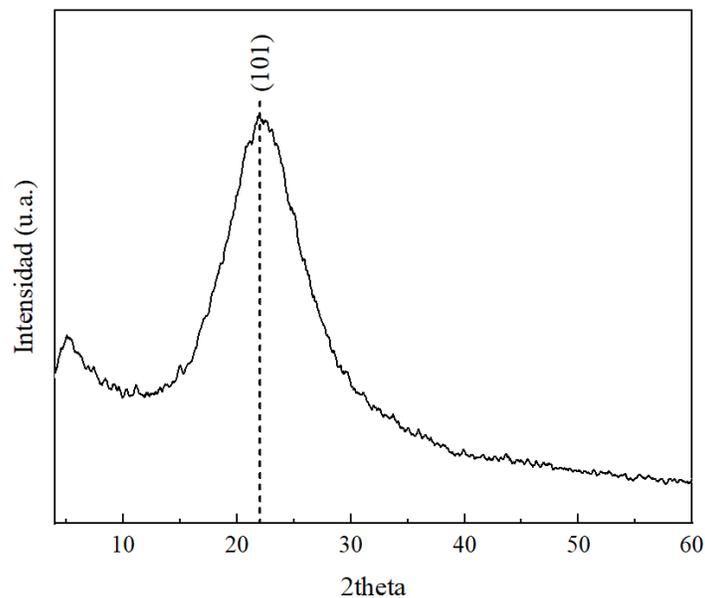
Tabla 23. Parámetros de función de distribución: Diámetro de gránulo del almidón de yuca

Modelo	Log-normal
Ecuación	$y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{(2 \cdot \pi i)} \cdot w \cdot x} \cdot e^{\left(-\frac{(\ln(\frac{x}{xc}))^2}{2 \cdot w^2}\right)}$
y_0	-0.36355 ± 0.37701
xc	10.80344 ± 0.20677
w	0.34754 ± 0.02165
A	104.87291 ± 4.95462
Chi^2 Reducido	0.43168
R^2 (COD)	0.98248
R^2 Ajustado	0.97663

8.3.2 Nanopartículas De Dióxido De Silicio

La Figura 29 presenta un difractograma XRD practicado a las nanopartículas de SiO_2 utilizadas en el presente estudio para el refuerzo de las películas de almidón y de almidón – celulosa. Como se observa en la imagen, el ancho patrón de difracción de la nanosílice obtenida de la cascarilla del arroz, indica una forma típica para los sólidos amorfos, confirmando además la ausencia de cualquier estructura cristalina ordenada. El pico en el plano (101) corresponde con lo reportado por Vinoda & Vinuth (2015) que confirma la naturaleza de la sílice.

Figura 29. XRD Nanopartículas de Dióxido de Silicio



La Figura 30 muestra una imagen SEM de las nanopartículas de SiO_2 , a partir de la cual se hizo un análisis de granulometría con el que se estimó la distribución del tamaño de diámetro y se graficó la curva de ajuste de distribución del material (Figura 31). El estudio fue desarrollado a partir de 52 mediciones aleatorias tomadas mediante el software ImageJ® y procesadas en OriginPro®. La Tabla 24 especifica los parámetros, la función, y el nombre del modelo al cual se ajustan los datos de distribución de tamaño de las nanopartículas. Se encontró que la información de tamaño obtenida se ajusta a una distribución Log-normal en un 99.51% (coeficiente de determinación). Además, se identificó que las nanopartículas de sílice para la muestra en cuestión tienen un diámetro promedio (valor esperado) de $128.63 \text{ nm} \pm 1.70 \text{ nm}$. Hay que hacer

énfasis en el tamaño del material, que al ser tan pequeño presenta un área superficial muy grande y por ende su densidad de energía es igualmente alta, lo que hace que este material sea muy reactivo (Briones et al., 2013; Hincapié Rojas et al., 2020; Schaefer, 2010). Una propiedad que debería ayudar en parte, a mejorar el proceso de gelatinización de las películas de almidón.

Figura 30. SEM: Nanopartículas de Dióxido de Silicio

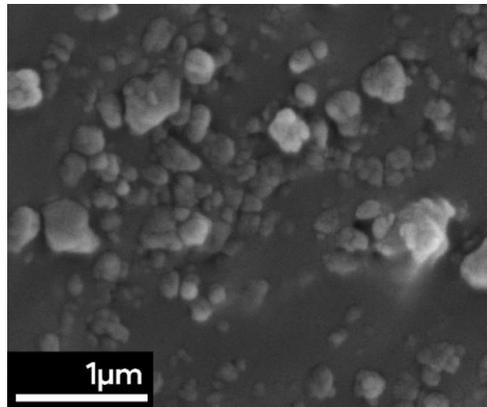


Figura 31. Histograma y Curva de Distribución de las Nanopartículas de Sílice

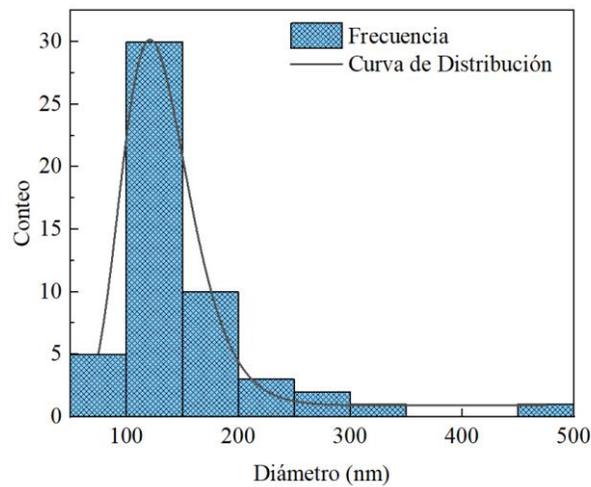


Tabla 24. Parámetros de función de distribución: Diámetro de las Nanopartículas de Sílice

Modelo	LogNormal
<i>Ecuación</i>	$y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{(2 \cdot \pi i) \cdot w \cdot x}} \cdot e^{\left(-\frac{\left(\ln\left(\frac{x}{xc}\right)\right)^2}{2 \cdot w^2}\right)}$
<i>Plot</i>	<i>Conteo</i>
<i>y0</i>	0.89662 ± 0.36878
<i>xc</i>	128.62699 ± 1.70332
<i>w</i>	0.24378 ± 0.00946
<i>A</i>	2232.8034 ± 70.27047
<i>Reduced Chi – Sqr</i>	0.7219
<i>R – Square (COD)</i>	0.99512
<i>Adj. R – Square</i>	0.99219

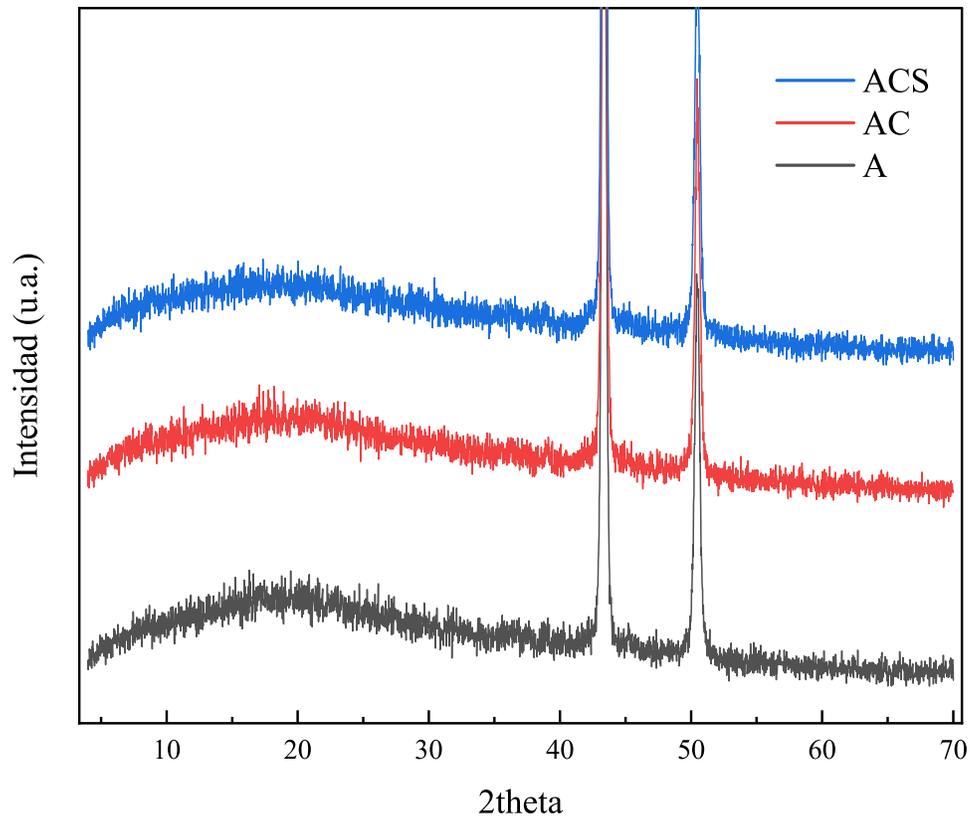
8.4 PELÍCULAS DE ALMIDÓN DE YUCA, MICROCELULOSA Y NANOSÍLICE

Las películas desarrolladas mostraron una consistencia rígida, pero muy susceptible a la humedad ambiente.

8.4.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La Figura 32 muestra los espectros XRD practicados a las películas desarrolladas, específicamente a tres de las cuatro formulaciones propuestas en la Tabla 10: películas de almidón, películas de almidón y celulosa, y películas de almidón, celulosa y nanopartículas de sílice. En estos se evidencian dos picos bastante pronunciados que corresponden a la estructura cristalina del material que compone el portamuestras, en este caso, una lámina de cobre. El rango espectral restante describe una estructura amorfa, lo que es de esperarse, pues la poca cristalinidad que presenta el almidón en su forma natural se pierde en el proceso de gelatinización del material, a menos que ocurra una gelatinización parcial o que la película de almidón comience un proceso de retrogradación (Seligra et al., 2016).

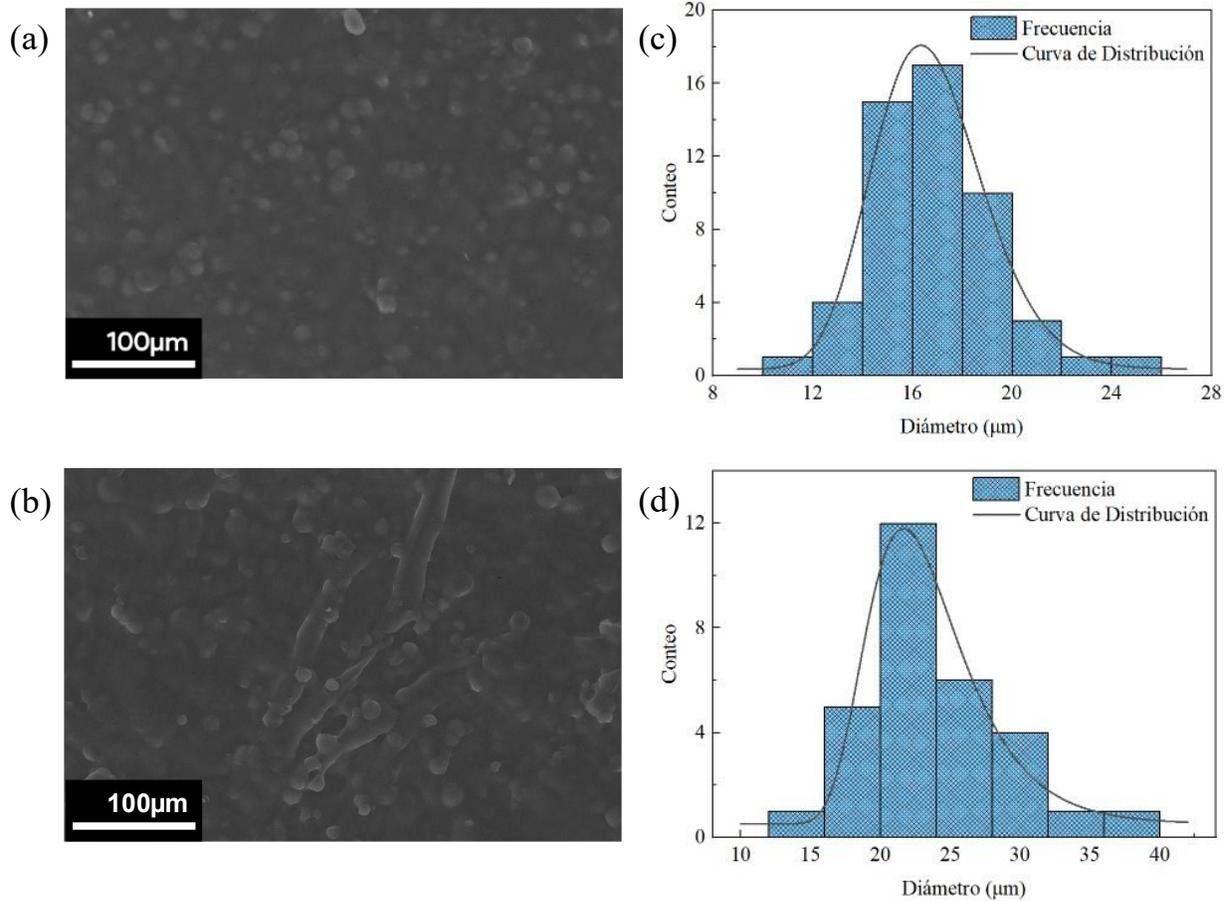
Figura 32. Espectros XRD: Películas de Almidón (A), Almidón Celulosa (B), Almidón Celulosa y Nanopartículas (C)



8.4.2 Análisis SEM: Morfología Superficial

Se tomaron muestras de cada una de las películas con las formulaciones más altas para su inspección por SEM, es decir, se analizaron las películas de almidón celulosa al 28%(*m/m almidón*) (ver T5 Tabla 7), almidón nanopartículas al 28%(*m/m almidón*) (ver T5 Tabla 8), y almidón con celulosa y nanopartículas al 14%(*m/m almidón*) cada una (ver T9 Tabla 9). La Figura 33 presenta las micrografías de las películas A, y AC (ver Tabla 10), junto con sus respectivas gráficas de distribución de tamaño.

Figura 33. Micrografías SEM de las Películas de (a) Almidón, (b) Almidón Celulosa, y Gráficas de Distribución Diametral de (c) Protuberancias, y (d) Microfibras de Celulosa en la Matriz de Almidón



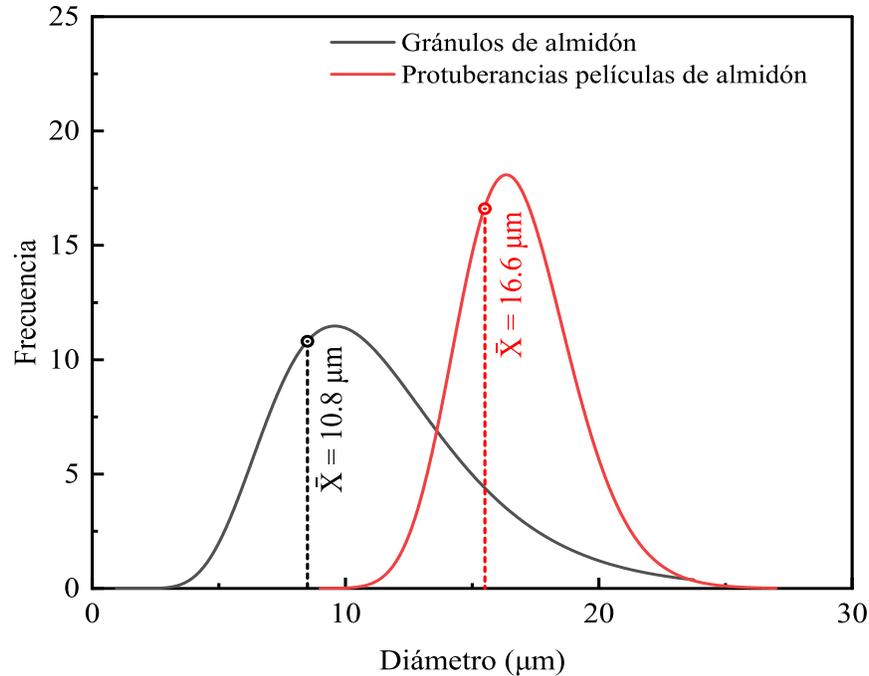
La Figura 33(a) presenta una micrografía de las películas de almidón, en la que se puede distinguir una superficie con múltiples protuberancias de aspecto similar a los gránulos del almidón de yuca. Para corroborar esta suposición se hizo un análisis granulométrico de dicha imagen (Figura 33(c)), con la finalidad de establecer la distribución y el tamaño esperado de partícula de las protuberancias. Seguidamente, se contrastaron los resultados con el estudio previo practicado a la imagen SEM de los gránulos de almidón de yuca (ver Figura 28), para detectar alguna coincidencia entre los diámetros de partícula de cada uno. Se determinó que el diámetro de estas protuberancias sigue un modelo de distribución de datos log-normal con un valor esperado de $16.63 \mu\text{m} \pm 0.06 \mu\text{m}$ (ver Tabla 25), un 54% más grande con respecto a los

10.80 $\mu\text{m} \pm 0.20 \mu\text{m}$ de los gránulos de almidón sin gelatinizar (ver Figura 34). La Tabla 25 detalla los parámetros de la función de distribución de diámetro para las películas.

Tabla 25. Parámetros de función de distribución: Diámetro de protuberancias

Modelo	Log-normal
Ecuación	$y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{(2 \cdot \pi i) \cdot w \cdot x}} \cdot e^{\left(-\frac{\left(\ln\left(\frac{x}{xc}\right)\right)^2}{2 \cdot w^2}\right)}$
y_0	0.35112 ± 0.2269
xc	16.63375 ± 0.05944
w	0.13231 ± 0.00428
A	96.98084 ± 2.39065
Chi^2 Reducido	0.21052
R^2 (COD)	0.9966
R^2 Ajustado	0.9949

Figura 34. Comparación de Distribuciones de Tamaño: Gránulos vs. Protuberancias



El aumento del tamaño de gránulo se explica por el hinchamiento que sufre el almidón al asociarse con moléculas de agua como producto de su exposición a un medio acuoso; sin embargo, el

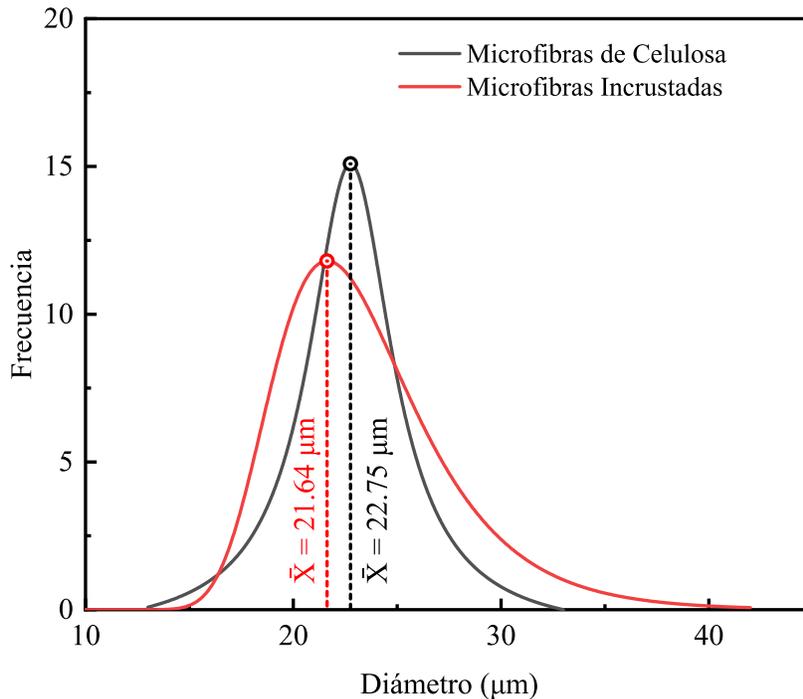
diámetro del gránulo observado es mucho menor que el esperado cuando este se somete a procesos de temperatura como lo indica (Han et al., 2019). Particularmente, las mediciones reportadas en dicho estudio se efectuaron en un analizador de tamaño de partícula por difracción láser (DL, en inglés) sobre suspensiones líquidas del almidón gelatinizado, mientras que las aquí detalladas se efectuaron por mediciones digitales sobre imágenes bidimensionales de las películas luego de ser secadas. Si bien estos datos no son comparables, en teoría, permiten deducir que los gránulos que no se gelatinizaron, se hincharon hasta cierto punto y con la evaporación del excedente de agua en el proceso de secado decrecieron hasta el diámetro referido: $16.63 \mu\text{m} \pm 0.06 \mu\text{m}$. En consecuencia, se replanteó el procedimiento experimental para garantizar una gelatinización completa de los gránulos de almidón de yuca, mediante el incremento del volumen de agua en la solución, y la sustitución de la agitación magnética por mecánica dado el aumento en la viscosidad.

Adicionalmente, en la Figura 33(b) se puede apreciar una micrografía SEM de la película de almidón de yuca reforzada con las microfibras de celulosa. En ella, al igual que para la película de almidón (Figura 33(a)) se observan las mismas protuberancias como consecuencia de la gelatinización parcial del almidón. Sin embargo, también resaltan unas fibras en forma de cinta que en teoría corresponden con las microfibras de celulosa. De la misma manera que para con las protuberancias, se determinó el tamaño de diámetro de las microfibras incrustadas en la matriz de almidón. La Figura 33(d) enseña la curva de distribución de la anchura de las microfibras presentes en la película de almidón – celulosa. La distribución sigue un modelo del valor extremo, definido por la función y los parámetros descritos en la Tabla 26. De la misma forma, se estableció que las microfibras incrustadas en la matriz de almidón tienen un diámetro esperado de $21.63 \mu\text{m} \pm 0.29 \mu\text{m}$, un 4.9% más pequeñas que las $22.75 \mu\text{m}$ que las fibras precursoras (Figura 35), pero que por la similitud de sus distribuciones de tamaño se llega a que los tamaños son equivalentes y se ajustan entre sí.

Tabla 26. Parámetros de función de distribución: Diámetro de las microfibras incrustadas

Modelo	Valor Extremo
Ecuación	$double\ z = \frac{x - xc}{w}; y = y_0 + A \cdot e^{-e^{-z}-z+1};$
y_0	0.50769 ± 0.39259
xc	21.63621 ± 0.28872
w	3.31745 ± 0.31523
A	11.29217 ± 0.85914
Chi^2 Reducido	0.63099
R^2 (COD)	0.97456
R^2 Ajustado	0.95929

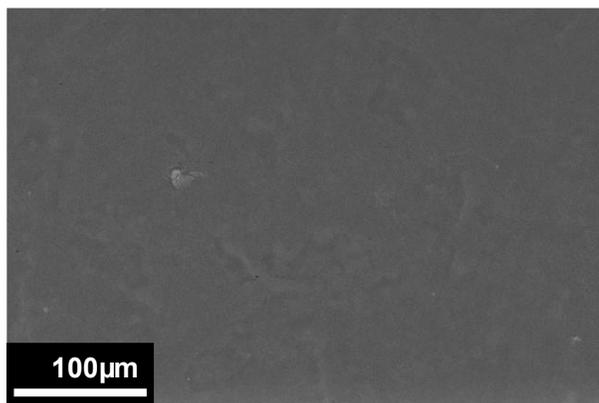
Figura 35. Comparación de Distribuciones de Tamaño: Microfibras de Celulosa y Microfibras Incrustadas



Ahora bien, a diferencia de las micrografías anteriores, la película compuesta por almidón, microfibras de celulosa, y nanopartículas de sílice revela una superficie mucho más plana como se puede notar en la Figura 36. Si se mira más a detalle también puede confirmarse la ausencia de las protuberancias o gránulos de almidón no gelatinizados, que, para el caso de las películas de almidón, y almidón – celulosa son bastante prominentes. Ello se explicaría, en que, como se dijo anteriormente (sección 8.3.2), la alta reactividad de las nanopartículas favorece el proceso de

gelatinización y maduración del biopolímero, lo que daría lugar además a una estructura mucho más consistente y estable que en los casos ya mencionados.

Figura 36. SEM Película Almidón – Celulosa – Nanopartículas



8.4.3 Estructura Vibracional: Análisis de FTIR

Se practicaron análisis de FTIR a las diferentes películas desarrolladas para analizar los modos vibracionales de las muestras. En la Figura 37 se puede apreciar que los espectros (a) y (b) presentan una estructura vibracional idéntica, lo que indica que entre los gránulos de almidón y las microfibras de celulosa no estaría presentándose alguna interacción o enlazamiento químico-molecular, más allá de actuar como un material compuesto. Sin embargo, cuando se comienzan a incorporar las nanopartículas de sílice se evidencia un cambio en algunos picos de absorbancia en la región de la huella dactilar. En cualquier caso, y de acuerdo con lo planteado en la metodología, la mayor parte del espectro corresponde a modos vibracionales propios de la asociación entre el almidón de yuca, la glicerina y el agua.

En los espectros (ver Figura 37) se puede evidenciar una banda de vibración fuerte y ancha centrada en 3284 cm^{-1} la cual indica la presencia de enlaces de hidrógeno y está constituida principalmente por grupos hidroxilos (O-H) aportados por el almidón, la glicerina y el agua (Medina Jaramillo et al., 2016; Pelissari et al., 2009). Asimismo, se puede observar otra banda con centro en 1647 cm^{-1} correspondiente a una vibración de flexión de H-O-H del agua, así como a interacciones hidroxilo y puentes de hidrógeno (Dai et al., 2019; Medina Jaramillo et al., 2016; Mirón-Mérida et al., 2019). Por otra parte, entre 2929 cm^{-1} y 2888 cm^{-1} se observa

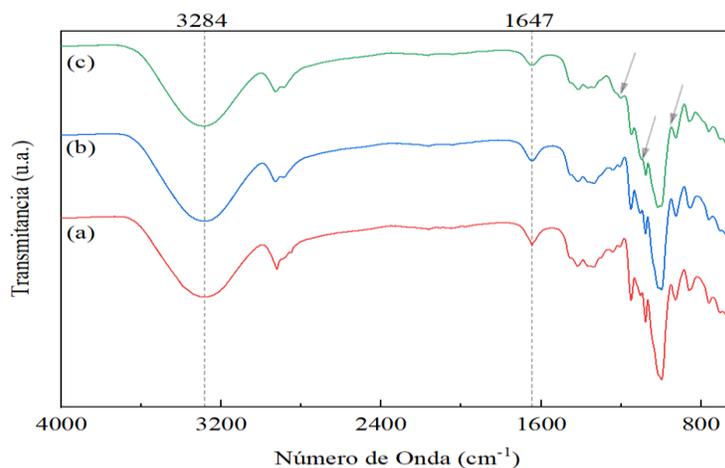
una doble banda por la vibración de estiramiento de grupos C-H. También se pueden apreciar diferentes modos vibracionales de grupos metilo CH₂ (en sus modos de estiramiento, deformación simétrica y flexión en el plano, tijereteo simétrico, deformación, y balanceo, en 2 929 cm⁻¹, 1 451 cm⁻¹, 1 414 cm⁻¹, 856 cm⁻¹ y 760 cm⁻¹ respectivamente), grupos C-O-H (en sus modos de flexión, deformación, estiramiento, y forma solvatada, en 1 336 cm⁻¹, 1 207 cm⁻¹, 1 150 cm⁻¹ y 1 078 cm⁻¹, y 1 013 cm⁻¹ respectivamente), un grupo hidroximetilo -CH₂-OH (centrado en 1 241 cm⁻¹). De igual manera, en 1 014 cm⁻¹.

Tabla 27. Asignaciones de números de onda de las películas basadas en almidón de yuca

Grupos Funcionales y Modos Vibracionales	Número de Onda (cm ⁻¹)		Fuente
	Reportado	Medido	
Puentes de hidrógeno y grupos hidroxilos (OH)	3 304	3 284	(Pelissari et al., 2009)
Estiramiento C-H	2 922	2 929	(Medina Jaramillo et al., 2016; Pelissari et al., 2009)
	2 925	2 888	
	2 893		
Estiramiento CH ₂	2 934	2 929	(Dai et al., 2019)
Flexión H-O-H (Banda de agua)	1 638	1 647	(Dai et al., 2019; Medina Jaramillo et al., 2016; Vicentini et al., 2005)
	1 647		
	1 644		
Deformación simétrica CH ₂	1 437	1 451	(Abdullah et al., 2018)
Flexión en el plano CH ₂	1 455	1 451	(Vicentini et al., 2005)
Tijereteo simétrico CH ₂	1 417	1 414	(Abdullah et al., 2018)
Flexión C-O-H	1 337	1 336	(Dai et al., 2019; Vicentini et al., 2005)
Grupos Hidroximetilos (-CH ₂ -OH)	1 242	1 241	(Vicentini et al., 2005)
Deformación C-O-H	1 206	1 207	(Vicentini et al., 2005)

Estiramiento C-O	1 164 1 019	1 150 1 013	(Pelissari et al., 2009)
Enlace glicosídico C-O-C	1 150	1 150	(Medina Jaramillo et al., 2016)
Estiramiento C-O-H	1 152 1 077 1 079	1 150 1 078	(Dai et al., 2019; Pelissari et al., 2009)
Estiramiento de puente antisimétrico C-O-C	1 149	1 150	(Vicentini et al., 2005)
Estiramiento C-O (Asociado a la glicerina)	1 104	1 104	(Dai et al., 2019)
Estiramiento C-O-C	1 014 921	1 013 925	(Dai et al., 2019; Pelissari et al., 2009)
C-O-H Solvatado	1 012	1 013	(Vicentini et al., 2005)
Enlace glucosídico α -1, 6-D	926	925	(Dai et al., 2019)
Deformación CH ₂	858	856	(Dai et al., 2019)
Enlace glucosídico α -1, 4-D	760	760	(Dai et al., 2019)
Balanceo CH ₂	759	760	(Vicentini et al., 2005)

Figura 37. Espectros FTIR de las películas de: (a) almidón de yuca, (b) almidón de yuca y microfibras de celulosa, y (c) almidón de yuca, microfibras de celulosa y nanopartículas de sílice



8.4.4 Propiedades Mecánicas: Ensayo a la Tracción

Se llevó a cabo un ANOVA para cada una de las respuestas analizadas, para determinar si el porcentaje de celulosa tenía alguna incidencia sobre el módulo de elasticidad de las películas de almidón desarrolladas. La verificación de los supuestos de los análisis de varianza se presenta en el ANEXO C. Las hipótesis propuestas buscaron establecer si existían o no diferencias significativas ($\alpha = 0.05$) entre las medias de cada uno de los tratamientos analizados (Tabla 28).

Tabla 28. Hipótesis propuestas

Hipótesis nula	Todas las medias son iguales
Hipótesis alternativa	No todas las medias son iguales
Nivel de significancia	$\alpha = 0.05$

El análisis estadístico permitió establecer que hay evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula en cada uno de los casos expuestos (módulo de elasticidad, esfuerzo último, y elongación a la ruptura). Ello indica, que ningún conjunto de datos de cada una de las variables estudiadas presenta todas sus medias iguales (ANEXO D: Tabla 34 y Tabla 36); lo que, en otras palabras, es lo mismo que decir que para todos los ANOVA desarrollados al menos una de las medias de los tratamientos es significativamente diferente de las demás. La hipótesis nula fue rechazada toda vez que el estadístico calculado (p valor) para todos los análisis de varianza propuestos, siempre fue menor al nivel de significancia establecido (ANEXO D: Tabla 35 y Tabla 37).

La Tabla 29 presenta las medias de las observaciones obtenidas para el módulo elástico, el esfuerzo máximo, y la deformación a la ruptura para las películas reforzadas con microfibras de celulosa, con nanopartículas de sílice, y en combinación con ambos (ver ANEXO D).

Tabla 29. Resultados promediados: Ensayos de Tensión

T	<i>Celulosa</i>	Modulo Elástico		Esfuerzo Máximo		Deformación	
	<i>(%m/m_{almidon})</i>	(MPa)		(MPa)		Unitaria	
		\bar{X}	S	\bar{X}	S	\bar{X}	S
1	0	128	3.43	1.71	0.221	5.93%	0.50%
2	7	84.3	5.88	2.08	0.159	7.51%	1.17%
3	14	59.8	0.70	2.74	0.090	11.05%	0.93%
4	21	56.7	2.07	3.23	0.047	13.41%	1.18%
5	28	50.1	3.10	4.67	0.223	21.33%	1.54%

T	<i>Nanoparticulas</i>	Modulo Elástico		Esfuerzo Máximo		Deformación	
	<i>(%m/m_{almidón})</i>	(MPa)		(MPa)		Unitaria	
		\bar{X}	S	\bar{X}	S	\bar{X}	S
1	0	128	3.43	1.60	0.0832	5.93%	0.50%
2	7	100	8.58	1.77	0.0573	6.51%	0.46%
3	14	61.3	12.4	2.02	0.0915	8.43%	0.36%
4	21	92.5	8.66	2.32	0.209	10.46%	0.61%
5	28	58.3	1.53	3.11	0.329	13.10%	0.61%

T	<i>Cel + Nps</i>	Modulo Elástico		Esfuerzo Máximo		Deformación	
	<i>(%m/m_{almidón})</i>	(MPa)		(MPa)		Unitaria	
		\bar{X}	S	\bar{X}	S	\bar{X}	S
1	7 + 7	50.7	6.85	2.23	0.442	9.00%	2.00%
2	7 + 14	54.2	15.0	2.39	0.321	10.00%	1.41%
3	14 + 7	54.9	12.9	3.52	0.512	13.40%	2.80%
4	14 + 14	57.1	16.1	3.53	0.682	16.20%	2.55%

Cel + Nps : *Celulosa* (%m/m_{almidon}) + *Nanoparticulas* (%m/m_{almidon})

La Figura 38(a) y la Figura 38(b) presentan las gráficas de esfuerzo normal – deformación normal unitaria convencionales para las películas de almidón reforzadas con microfibras de celulosa y almidón reforzadas con nanopartículas de SiO₂, respectivamente. Estas se construyeron, a partir de los datos obtenidos y promediados de los ensayos de tensión practicados a las películas (Tabla 29). De dichas gráficas se puede deducir que las películas no presentan una región de linealidad bien definida, lo que indica que son muy poco elásticas, y en

su lugar son más bien plásticas, es decir, que son más susceptibles a sufrir deformaciones permanentes ante la aplicación de esfuerzos bajo carga axial.

Figura 38. Curvas esfuerzo normal vs. Deformación normal unitaria: Películas (a) Almidón – Celulosa, (b) Almidón – Nanosílice

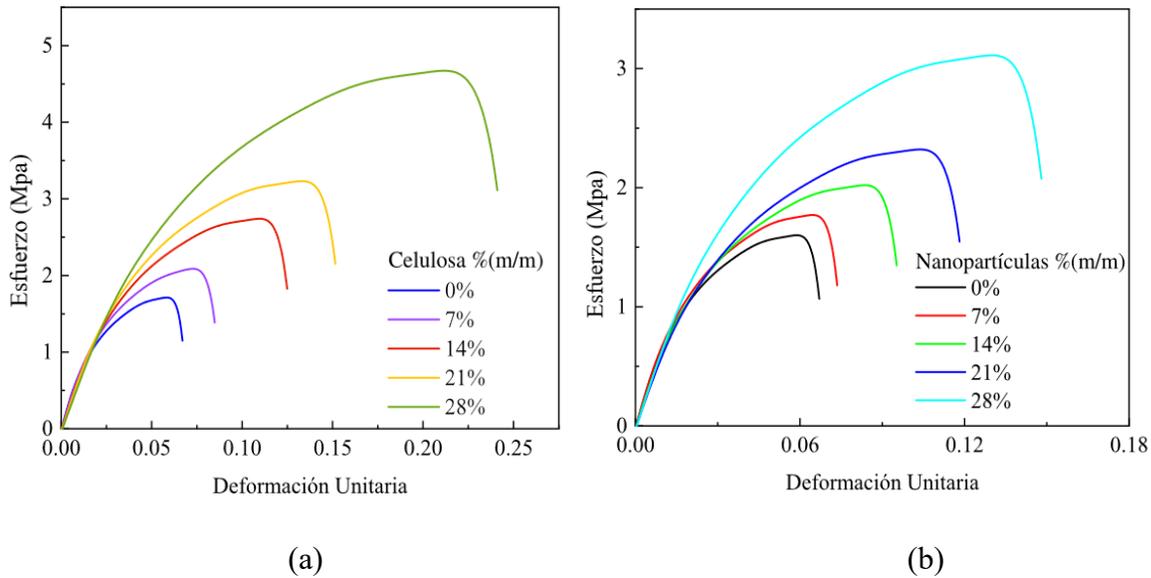
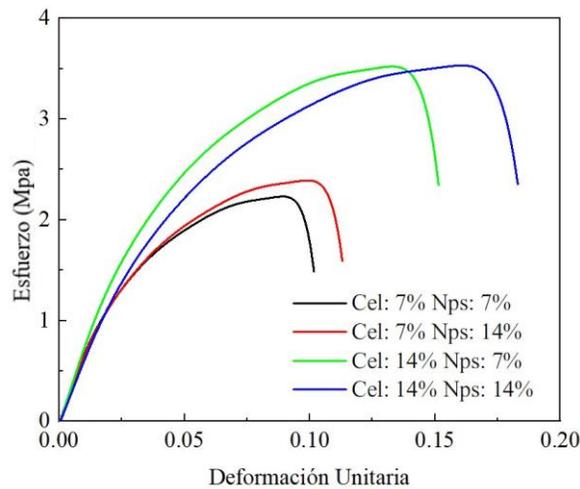


Figura 39. Curva Esfuerzo Normal vs. Deformación Normal Unitaria: Películas Almidón – Celulosa – Nanosílice



La Figura 39 enseña las gráficas de esfuerzo – deformación, para las películas con una composición mixta, parte de microfibras de celulosa y parte de nanopartículas de sílice. En la

imagen se puede diferenciar claramente el efecto de cada uno de los agentes reforzantes sobre la matriz de almidón; en concreto: a una mayor concentración de las microfibras de celulosa mayor es el esfuerzo último soportado por las películas, mientras que a una mayor concentración de nanopartículas de sílice mayor la elongación a la ruptura y por tanto la deformación máxima del material.

Para cada una de las respuestas analizadas se efectuó un análisis de varianza. Se plantea interesante el hecho de que el módulo de elasticidad disminuya tanto con la adición de microfibras de celulosa, como con la adición de nanopartículas de sílice (ver Figura 40 y Figura 41). De igual manera, se puede constatar a partir de dichas gráficas el aumento del esfuerzo máximo con el incremento del porcentaje de adición del agente de refuerzo. No obstante, es evidente que las microfibras de celulosa confieren una mayor flexibilidad a las películas a diferencia de las nanopartículas, siendo que estas últimas presentan un comportamiento ciertamente anormal respecto de los tratamientos 2 y 4 que presentan medias muy similares. Este comportamiento estaría relacionado con el alto grado de cristalinidad de las microfibras de celulosa, lo que les confiere rigidez y por tanto una determinada capacidad de refuerzo cuando se incluye en otros materiales poliméricos (Collazo-Bigliardi et al., 2018).

Figura 40. Celulosa (%) vs Módulo Elástico vs Esfuerzo Último

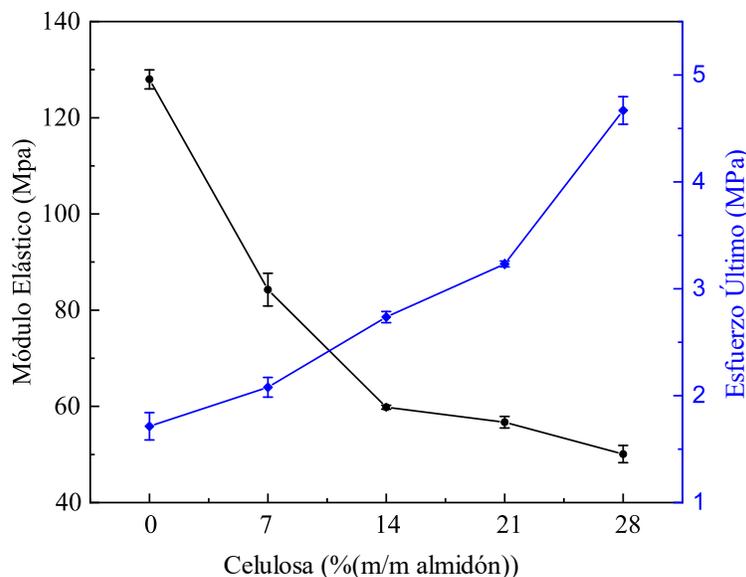
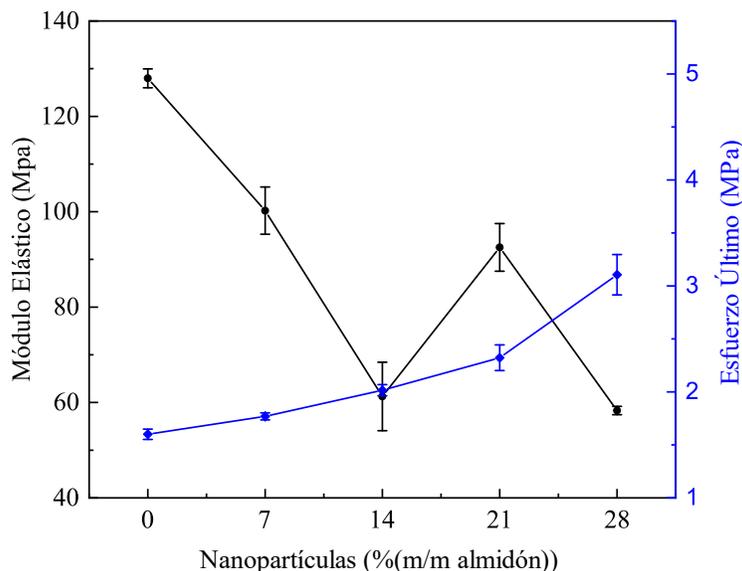


Figura 41. Nanopartículas (%) vs Módulo Elástico vs Esfuerzo Último



De manera más detallada, la Tabla 30 presenta los porcentajes de incremento o decremento de las propiedades elásticas en función del porcentaje de refuerzo añadido sobre el material, y con respecto a la referencia (0%). Luego, se puede identificar que con un porcentaje de adición del 28% de celulosa sobre la matriz de almidón, se alcanza un incremento del 173.1% sobre el esfuerzo último soportado por las películas, y de la misma manera un incremento del 259.7% sobre la elongación a la ruptura. Entretanto, las nanopartículas de sílice llegan a mejorar hasta en un 94.38% y un 120.91% el esfuerzo último y la elongación a la ruptura, respectivamente. Entretanto, como el material gana flexibilidad es de esperarse que el valor del módulo elástico disminuya, pues este es una medida de la rigidez del material.

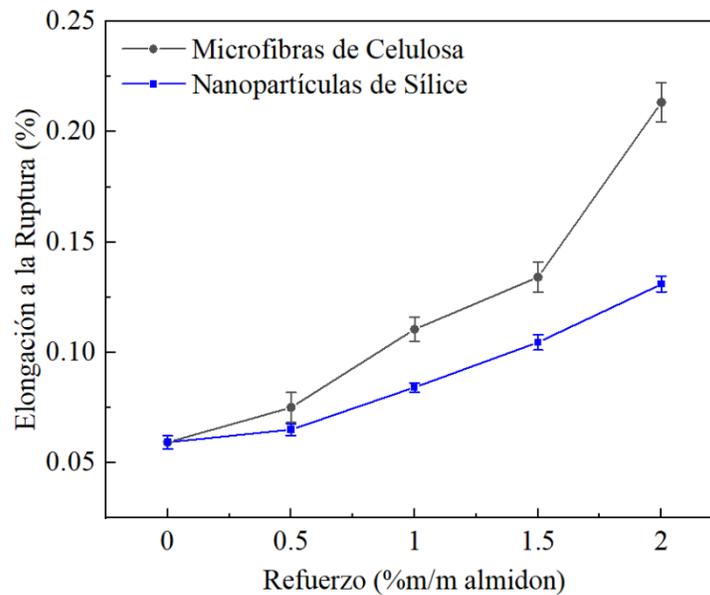
Tabla 30. Porcentajes de Ganancia/Pérdida de Propiedades Elásticas

<i>Celulosa (%m/m_almidon)</i>	<i>Mód. Elástico</i>	<i>Esfuerzo Último</i>	<i>Elongación a la Ruptura</i>
0	0%	0%	0%
7	-34.14%	21.64%	26.64%
14	-53.28%	60.23%	86.34%
21	-55.70%	88.89%	126.14%
28	-60.86%	173.10%	259.70%
<i>Nanopartículas (%m /m_almidon)</i>	<i>Mód. Elástico</i>	<i>Esfuerzo Último</i>	<i>Elongación a la Ruptura</i>
0	0%	0%	0%

7	-21.88%	10.63%	9.78%
14	-52.11%	26.25%	42.16%
21	-27.73%	45.00%	76.39%
28	-54.45%	94.38%	120.91%

De la Figura 40, se tiene un comportamiento similar al ya observado para el caso del módulo de elasticidad. Se puede evidenciar un significativo aumento en el porcentaje de elongación a la ruptura con la adición de nanopartículas y de aproximadamente el doble con la adición de microfibras de celulosa. Sin embargo, como se evidenció en la Figura 39, a pesar de que el efecto reforzante de la celulosa es significativamente mayor que el que confieren las nanopartículas de sílice, cuando estos se utilizan en conjunto las nanopartículas aportan un pequeño margen de mejora adicional sobre la elongación a la ruptura de las películas.

Figura 42. Elongación a la Ruptura vs (a) % de celulosa, y (b) % de nanopartículas



Para concluir, es preciso enfatizar en las razones o causas a las que se atribuye el efecto reforzante tanto de las microfibras de celulosa, como de las nanopartículas de dióxido de silicio. Varios investigadores coinciden en que el área superficial tiene mucho que ver sobre la mejoría de las propiedades mecánicas, y es que a menor tamaño de partícula la superficie total del material tiende a incrementar en varios ordenes de magnitud y con ello el área efectiva sobre la cual se pueden generar eslabonamientos (uniones estructurales) o enlazamientos moleculares (uniones químicas) (de Souza Lima & Borsali, 2004; Hincapié Rojas et al., 2020; Nguyen et al.,

2013; R. S. Reis et al., 2020; Sajid et al., 2021). La morfología también tiene mucho que ver, y es que tanto la geometría de la partícula, así como su aspecto superficial pueden influir en la consistencia y estabilidad del material a reforzar.

8.4.5 Permeabilidad Al Vapor De Agua

Las pruebas se llevaron a cabo con algunas modificaciones detalladas en la sección 7.5.1. Se recortaron fragmentos de las películas analizadas, de un tamaño lo suficientemente grande para ser sellados sobre la boca del área circular del frasco (7.55 cm^2) en el cual se depositó el agua. Se registro la pérdida de masa de los frascos con igual contenido de agua durante 10 horas en intervalos de 2 horas, a una temperatura de 20°C en un desecador, y se mantuvo un gradiente de 60% Hr entre las dos caras de la película para lo cual se utilizó gel de sílice al interior del desecador.

Las películas seleccionadas para ejecutar la prueba de permeabilidad corresponden con las que se muestran en la Tabla 10. El experimento se llevó a cabo por triplicado para cada una de las formulaciones estudiadas, y los registros de pérdida de volumen en función del tiempo se pueden consultar en el ANEXO E. La Tabla 31 presenta los registros promediados para cada uno de los tratamientos, junto con el respectivo valor de la permeabilidad en vapor de agua (WVP) y la desviación estándar (S) para dichas películas.

Tabla 31. Resumen de la prueba: Volumen de Agua vs. Tiempo, y WVP

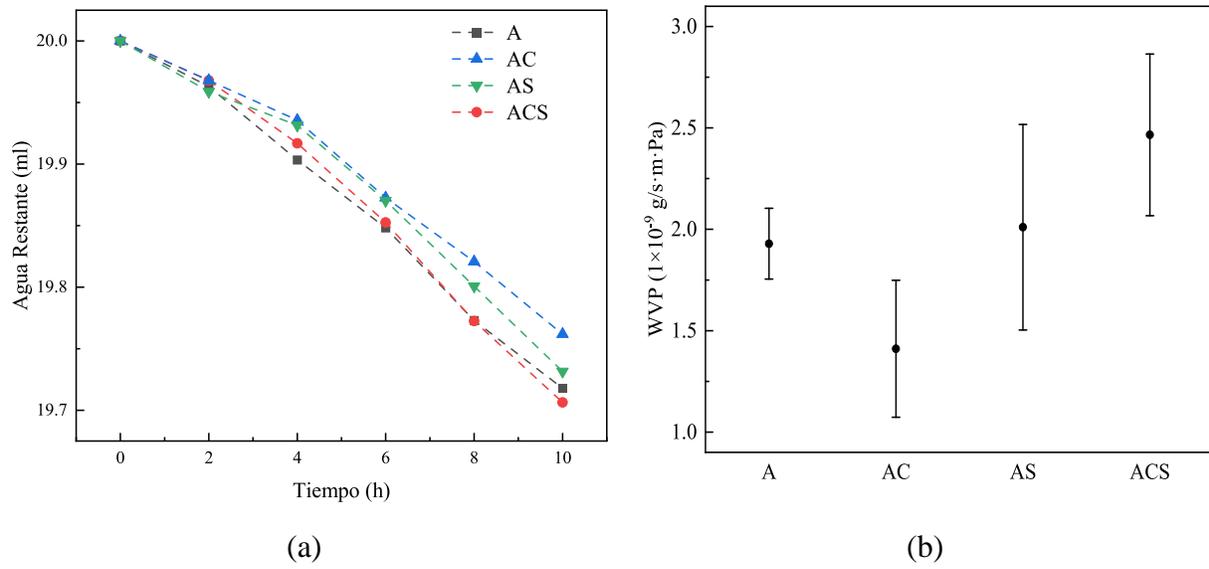
	Tiempo (horas)						WVP	S
	0	2	4	6	8	10	$1 \times 10^{-9} \text{ g}/(\text{s} \cdot \text{m} \cdot \text{Pa})$	
A	20.000 0	19.963 0	19.903 3	19.848 2	19.772 9	19.717 8	1.93	0.175
AC	20.000 0	19.968 0	19.935 6	19.872 6	19.820 8	19.761 8	1.41	0.338
AS	20.000 0	19.958 8	19.931 4	19.870 3	19.800 7	19.731 5	2.01	0.507
ACS	20.000 0	19.967 9	19.916 8	19.852 6	19.772 4	19.706 3	2.47	0.399

En la Figura 43(a) y 45(b), se puede observar que la película que presenta la permeabilidad más baja es la compuesta por almidón y microfibras de celulosa (AC), seguida por la película de almidón (A), y con las permeabilidades más altas, la película compuesta por almidón y nanopartículas (AS), y la compuesta por almidón, microfibras de celulosa y las nanopartículas de dióxido de silicio. Este último comportamiento dejaría en evidencia que la incorporación de las nanopartículas en la matriz de almidón vuelve a las películas mucho más susceptibles a la interacción con moléculas de agua del medio externo. En cierto modo, una explicación lógica podría deberse a la alta reactividad del SiO₂ conocidas sus dimensiones del orden nano, o a la formación de estructuras porosas dentro del material, lo que facilitaría el intercambio de agua entre las dos caras del material. En cualquier caso, harían falta estudios adicionales para comprobar tales suposiciones, pues las imágenes SEM y los análisis de FTIR que se tienen de dicha composición, si bien denotan ciertos cambios en la morfología y en la estructura vibracional del material, no son suficientes para comprobar el acontecimiento de tal fenómeno.

Según los resultados obtenidos en la Tabla 31, la incorporación de microfibras de celulosa sobre la matriz polimérica de almidón reduce la permeabilidad en un 26.9%, un valor muy similar al reportado por Sajid et al. (2021), quien asegura reducir la permeabilidad al vapor de agua en un 31%, al incorporar microfibras de celulosa en una proporción del 20%(*m/m almidon*) sobre una película de almidón. Este autor sugiere, que ello se debe a la interacción entre los grupos polares de las microfibras y la matriz de almidón, lo cual reduce los hidroxilos libres y decrece la permeación de agua a través de la película.

En general, Mali et al. (2002) sugiere que la adición de plastificantes sobre matrices poliméricas de almidón está relacionada con un ligero aumento del WVP, y ello estaría relacionado a modificaciones estructurales de la cadena almidonada producidos por el plastificante y la característica hidrofílica del glicerol, lo cual favorece la absorción y desorción de moléculas de agua (Gontard et al., 1993). No obstante, el uso de plastificantes es necesario, puesto que, como ya se ha mencionado, este evita la fractura de las películas durante su manipulación y almacenamiento.

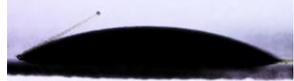
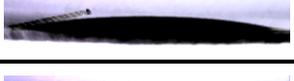
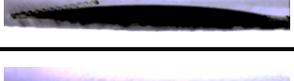
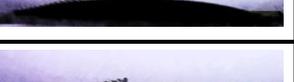
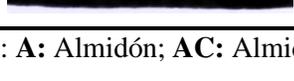
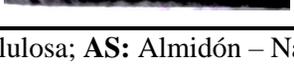
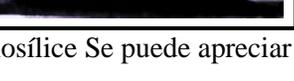
Figura 43. (a) Variación del volumen de agua con respecto al tiempo, y (b) Gráfica de Intervalos WVP



8.4.6 Ángulo de Contacto

La Tabla 32 presenta las fotografías tomadas a las muestras para el cálculo del ángulo de contacto desde el momento en que se ubica la gota hasta transcurridos tres minutos con intervalos de 30 segundos entre cada captura.

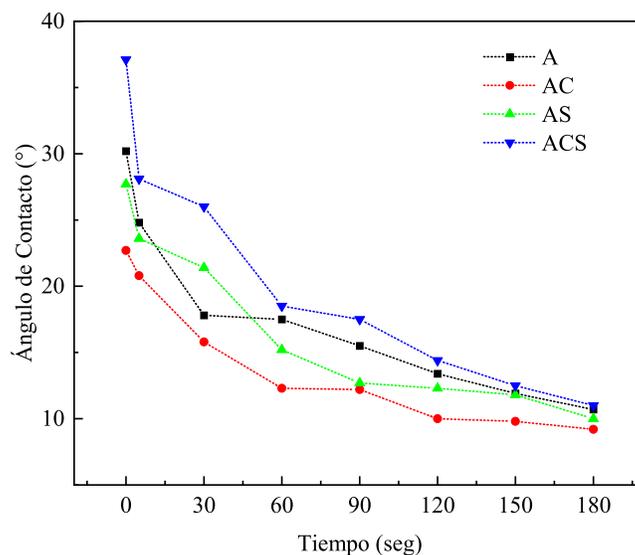
Tabla 32. Ángulo de Contacto: Películas de Almidón

Tiempo	A		AC		AS		ACS	
	Fotografía	\angle°	Fotografía	\angle°	Fotografía	\angle°	Fotografía	\angle°
0		30.2		22.7		27.7		37.1
5		24.8		20.8		23.6		28.1
30		17.8		15.8		21.4		26.0
60		17.5		12.3		15.2		18.5
90		15.5		12.2		12.7		17.5
120		13.4		10.0		12.3		14.4
150		11.9		9.8		11.8		12.5
180		10.7		9.2		10.0		11.0

Películas de: **A:** Almidón; **AC:** Almidón – Celulosa; **AS:** Almidón – Nanosílice; **ACS:** Almidón – Celulosa – Nanosílice Se puede apreciar

La Figura 44 permite apreciar la evolución del ángulo de contacto para cada una de las películas estudiadas (ver Tabla 10) con respecto al tiempo. Todos los patrones que se observan en la gráfica, muestran un rápido descenso del ángulo de contacto durante los primeros 60 s de las películas estar en contacto con el agua, lo que da cuenta de la naturaleza hidrofílica del almidón de yuca. La región entre los 60 s y 180 s, revela una caída del ángulo mucho más controlada, lo que indicaría que la sección sobre la cual está ubicada la gota ha alcanzado un límite de hinchamiento o un punto de saturación. Otro comportamiento interesante que se puede observar, es la reducción del ángulo de contacto en un 8.3% y un 24.8% (momento 0 s) con la incorporación de las nanopartículas de sílice y las microfibras de celulosa, respectivamente. Ello indicaría que estos materiales incrementan la afinidad de la matriz de almidón con el agua. Sin embargo, nótese que hay un aumento significativo del 22.9% en el ángulo de contacto inicial (0 s) para las películas reforzadas con las microfibras y las nanopartículas en partes iguales. Este resultado estaría relacionado con la morfología superficial de las películas (sección 8.4.2), las cuales presentan una superficie lisa y mucho mejor definida para dicha composición. Asimismo, el espectro obtenido por FTIR denota un cambio en la absorbancia del espectro que indicaría la posible formación de enlaces siloxanos, los cuales en conjunto con el nanosílice mejorarían la hidrofobicidad del material lo que explicaría el aumento del ángulo (Aslanidou et al., 2016).

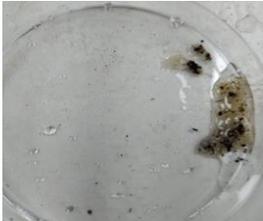
Figura 44. Ángulo de Contacto vs. Tiempo de Exposición



8.4.7 Biodegradabilidad

En la Tabla 33 se presenta el avance de la degradación de las películas. Básicamente, en cuestión de una y dos semanas las películas enterradas bajo el humus se desintegraron. Al menos, ese fue el comportamiento para las películas A y AC, pues las películas AS y ACS caracterizadas por poseer nanopartículas, tardaron una semana adicional para completar el proceso de degradación. Esto indicaría que las nanopartículas tendrían cierto efecto protector (propiedades antimicrobianas) ante los microorganismos responsables de dichos procesos de digestión aerobia (Dyshlyuk et al., 2020).

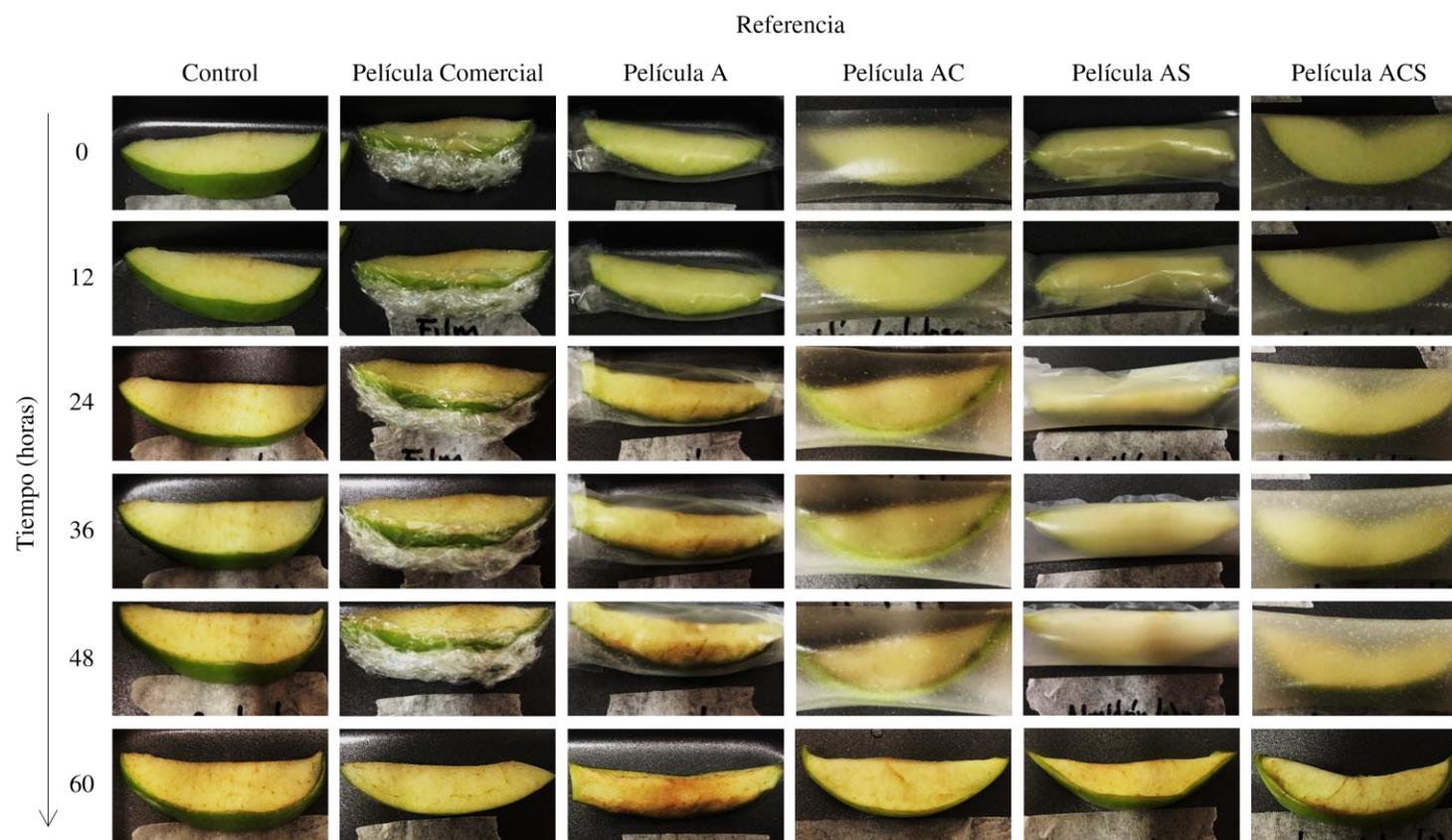
Tabla 33. Prueba de compostaje

Películas	Semana 0	Semana 1	Semana 2
A			
AC			
AS			
ACS			

8.4.8 Prueba de Oxidación de Manzana

La Figura 45 muestra el registro fotográfico de la prueba de oxidación que se le practicó a las manzanas recubiertas con las películas desarrolladas en el presente trabajo. Particularmente las referencias que figuran en la Tabla 10.

Figura 45. Registro fotográfico: Prueba de Oxidación de la Manzana



En todas las fotografías de los cortes de manzana con sus respectivos envoltorios, se puede notar el avance de la oxidación con el pardeamiento de la fruta y la aparición de líneas y puntos de color marrón. No obstante, parece ser que algunas de las películas analizadas podrían retrasar el avance de la oxidación. En ese sentido, hay que considerar que estas películas tienden a ser ligeramente permeables ante el vapor de agua de acuerdo con los análisis anteriores (sección 8.4.5). Sin embargo, el deterioro de la fruta está dado ante la interacción con el oxígeno presente en el aire, y no propiamente con moléculas de agua. Necesariamente se tendrían que hacer estudios para analizar las propiedades de barrera ante gases. De igual forma, no deja de ser interesante y promisorio el resultado que se puede apreciar en la Figura 45, a juicio subjetivo y de la observación visual se puede notar que las piezas de manzana recubiertas con el plástico comercial y con la película de almidón reforzada con microfibras de celulosa presentan las superficies menos afectada por el fenómeno del pardeamiento enzimático. Este resultado puede correlacionarse con el valor de WVP obtenido para las pruebas de permeabilidad, pues de las cuatro películas es precisamente esta formulación la que posee mejor WVP. Este análisis en particular es exploratorio y busca validar potenciales aplicaciones de las películas desarrolladas, en función de las propiedades caracterizadas en este trabajo.

9 CONCLUSIONES

La composición del pergamino de café está dada principalmente por fracciones orgánicas, es decir, presenta un contenido de cenizas muy bajo, así como pequeñas trazas de otros materiales inorgánicos como óxidos metálicos no categorizados. En este estudio se pudo constatar que la celulosa representa alrededor de un 31% de la masa total del material, así como que constituye el principal aporte cristalino en la estructura del mismo; hecho que fue verificado mediante un análisis estructural apoyado en la técnica de Difracción de Rayos X (XRD) donde se pudo evidenciar el aumento progresivo del porcentaje de cristalinidad del material con el avance del proceso de deslignificación del material.

En todos los procesos químicos analizados se pudo establecer que la concentración del reactivo influye de manera significativa la respuesta de los sistemas estudiados (pérdida de masa y luminosidad), a diferencia del tiempo cuyo efecto es sustancialmente menor. Basado en ello, y bajo el supuesto verificado de medias no significativamente diferentes, el tiempo de reacción se pudo reducir en una tercera parte para la hidrólisis ácida (de 3 h a 2 h), a la mitad para la hidrólisis alcalina (de 90 min a 45 min) y el blanqueamiento (de 60 min a 30 min). De igual manera, se establecieron las condiciones óptimas para la extracción de celulosa a partir del pergamino de café, como se sigue a continuación: garantizar un tamaño de partícula inicial menor a 2 μm ; HNO_3 al 5%(v/v), durante 2 horas para el proceso ácido; NaOH al 3%(m/v), durante 45 min para el proceso alcalino; y una solución de $\text{NaClO} - \text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ en una relación de masa de (2:2:96), durante 30 min para el blanqueamiento.

Las gráficas de contorno permiten generar una mejor comprensión sobre el funcionamiento de un sistema en específico, sin embargo, para que este sea representativo, significativo y se pueda extrapolar entre niveles intermedios a los estudiados, los tratamientos deben ser elegidos de manera aleatoria de una población. Así, más que una herramienta de predicción, la ecuación de regresión del modelo debe emplearse para entender de mejor manera el comportamiento del sistema, e identificar y anticiparse a tendencias producto de la modificación de los parámetros estudiados. Mediante este recurso gráfico se verificaron los valores óptimos obtenidos a partir del análisis de varianza y de la interpretación de las gráficas de los efectos, de manera tal que estos coinciden con los reportados anteriormente.

Las fracciones orgánicas recuperadas de los licores filtrados tanto en la hidrólisis ácida como alcalina fueron analizadas por medio de la técnica de la Espectrofotometría UV-Vis. En el filtrado ácido, se encontró la presencia de compuestos fenólicos como el bifenilo y ácidos aromáticos como el ácido ferúlico; en tanto, el caso de la lignina por su anillo aromático, así como por la presencia de grupos fenólicos conjugados, no conjugados, y por su amplia banda de absorbancia por su tonalidad oscura. Este hecho pudo verificarse de igual manera a través de análisis de FTIR, en donde queda en evidencia la desaparición de ciertos modos vibracionales característicos de la lignina y la hemicelulosa, como bien lo son el estiramiento del grupo carbonilo o la vibración del anillo de benceno.

Las películas compuestas única y exclusivamente por almidón son frágiles, es por ello por lo que deben incluir en su formulación algún plastificante que reduzca la cohesión entre las cadenas poliméricas del material y con ello conseguir películas más flexibles. Además, se debe considerar que las películas elaboradas bajo el método de colada de polímeros deben someterse a un proceso de maduración, para que la película alcance una mejor consistencia y estabilidad. En ese orden de ideas, en el presente estudio se demostró que la incorporación de las microfibras de celulosa sobre las películas de almidón (en una concentración del 28%(m/m almidón)) mejora considerablemente las propiedades mecánicas del material, con un incremento de aproximadamente 173.10% sobre el esfuerzo máximo, y un 259.70% para la elongación a la ruptura. De manera similar las películas reforzadas con nanopartículas en igual concentración (28%(m/m almidón)) incrementaron en un 94.38% y un 120.91%, el esfuerzo máximo y la elongación a la ruptura, respectivamente. Por otra parte, las películas de almidón reforzadas tanto con microfibras de celulosa como con nanopartículas de sílice permitieron identificar que las microfibras influyen más sobre el esfuerzo máximo, mientras que las nanopartículas terminan por afectar más la elongación a la ruptura.

10 RECOMENDACIONES

Este trabajo adaptó y adecuó una técnica para la extracción química de microfibras de celulosa del pergamino de café. No obstante, la generación de licores residuales o filtrados de los procesos de hidrólisis ácida, alcalina y del blanqueamiento representan un nuevo reto a superar. Bajo el concepto de economía circular y bioeconomía se propone la reutilización de estos residuos bien sea mediante la purificación, como precursores de otros compuestos (por ejemplo, en la elaboración de fertilizantes), o bien mediante su sustitución por ácidos orgánicos u otras sustancias cuyo manejo no implique riesgos ambientales o la incursión en costos extras. El aprovechamiento de estos licores abre la puerta también al concepto de biorrefinería, pues de estos se puede recuperar lignina y hemicelulosas por regeneración. En atención a ello, se precisa elaborar curvas de calibración para la cuantificación de los compuestos previamente mencionados, apoyado en mediciones de absorbancia en el UV-Vis, que por disponibilidad de la referencia comercial o blanco de medición (lignosulfonato de sodio) no pudieron llevarse a cabo.

Por cuestiones de estandarización se implementó el proceso del blanqueamiento de la celulosa. Sin embargo, se podría prescindir de este si se tiene en cuenta el éxito del concepto del papel ecológico y en procura de mitigar un poco el impacto ambiental y el sobre costo de proceso que significa blanquear las microfibras. Igualmente, se recomienda explorar otras alternativas para el procesamiento de lignocelulosa, como es el caso de los líquidos iónicos (IL, en inglés) o solventes eutécticos profundos (DES, en inglés), los cuales permiten la regeneración in situ de la lignocelulosa sin sacrificar ninguno de sus componentes.

El proceso de obtención de la celulosa podría extrapolarse a diferentes materiales lignocelulósicos, además del pergamino de café. Pues hay bastantes procesos que únicamente emplean una hidrólisis para tal propósito, pero a cambio requieren tiempos de proceso mucho más extensos. Asimismo, mediante procesos mecánicos y químicos adicionales, se podría refinar la celulosa obtenida para transformarla en nanocristales y nanofibras de celulosa. Así, se podría hacer un estudio comparativo de las propiedades del material a escala micro y nanométrica, y como refuerzo en matrices poliméricas.

La seguridad alimentaria es un tema que concierne y demanda la atención de la comunidad científica. Así pues, el uso de una matriz alimenticia como lo es el almidón de yuca para aplicaciones diferentes a la nutrición pone en tela de juicio la viabilidad y pertinencia de los procesos de investigación. En consecuencia, se hace indispensable verificar que los precursores provengan de fuentes alternativas como los residuos agroindustriales, que para el caso de la yuca sería de la cáscara en lugar de la parénquima.

El proceso de gelatinización del almidón es complejo y está sujeto a un control muy estricto de las fuentes de variabilidad externas, así como de contar con los equipos tecnológicos necesarios para garantizar la homogeneidad de la colada y la homogeneidad de varianzas sobre las respuestas estudiadas. Un problema de especial atención es la formación de burbujas al momento del cambio de la viscosidad de la colada, de la interacción con la atmósfera, y como resultado de la evaporación de agua. Estas pueden ser eliminadas por aspiración en cámaras de vacío o por sonicación, pero ello puede generar una separación de fase gel – agua, al igual que equipos adecuados y suficientes para tal fin. Por ello se sugiere, replantear este proceso con un enfoque hacia la prevención de este tipo de incidentes.

La naturaleza higroscópica e hidrofílica del almidón se ven transferidas a las películas formadas por el método de colada después del secado del material. Después de ese momento el polímero comienza un proceso de curado en el que absorbe humedad del ambiente hasta que se estabiliza, y al mismo tiempo el material empieza a perder rigidez y a ganar flexibilidad. No se puede hablar de elasticidad, puesto que la elongación a la tracción tiende a ser plástica, que se traduce en una deformación permanente. Se aconseja modificar el almidón por algún tipo de técnica como la acetilación, o cualquier otro que reduzca esa susceptibilidad a la humedad.

El pergamino de café es un material relativamente poco estudiado, cuya composición abre las posibilidades para que se piense en un gran número de aplicaciones o formas de aprovechamiento que constituyan nuevas fuentes para la generación de riqueza y empleo. Asimismo, se ha de destacar la tradición cafetera del país a través de la investigación y con ello lograr el enaltecimiento de la cultura colombiana. También es preciso crear y fortalecer lazos de articulación entre gobierno, empresa, academia y sociedad mediante espacios de reflexión, socialización, y apropiación del conocimiento para lograr procesos de investigación con

propósito y garantizar la transferencia tecnológica que favorezcan tanto a la comunidad, como al sector público privado.

11 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdel-Hamid, A. M., Solbiati, J. O., & Cann, I. K. O. (2013). Insights into Lignin Degradation and its Potential Industrial Applications. In *Advances in Applied Microbiology* (Vol. 82). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407679-2.00001-6>
- Abdullah, A. H. D., Chalimah, S., Primadona, I., & Hanantyo, M. H. G. (2018). Physical and chemical properties of corn, cassava, and potato starches. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, *160*(1). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/160/1/012003>
- Acosta-Fernandez, R., Poerio, T., Nabarlatz, D., Giorno, L., & Mazzei, R. (2020). Enzymatic hydrolysis of xylan from coffee parchment in membrane bioreactors. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *59*(16), 7346–7354. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06429>
- Afanasjeva, N., Castillo, L. C., & Sinisterra, J. C. (2018). Biomasa Lignocelulósica. Parte I: Transformación de biomasa. *Journal of Science with Technological Applications*, *5*(2018), 4–22.
- Aguilera, Y., Rebollo-Hernanz, M., Cañas, S., Taladrid, D., & Martín-Cabrejas, M. A. (2019). Response surface methodology to optimise the heat-assisted aqueous extraction of phenolic compounds from coffee parchment and their comprehensive analysis. *Food and Function*, *10*(8), 4739–4750. <https://doi.org/10.1039/c9fo00544g>
- Alcántara, J. C., González, I., Pareta, M. M., & Vilaseca, F. (2020). Biocomposites from rice straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. *Materials*, *13*(9), 1–16. <https://doi.org/10.3390/ma13092138>
- Alonso-Gomez, L., Niño-López, A. M., Romero-Garzón, A. M., Pineda-Gomez, P., del Real-Lopez, A., & Rodriguez-Garcia, M. E. (2016). Physicochemical transformation of cassava starch during fermentation for production of sour starch in Colombia. *Starch/Staerke*, *68*(11–12), 1139–1147. <https://doi.org/10.1002/star.201600059>

- Alzagameem, A., Khaldi-Hansen, B. el, Büchner, D., Larkins, M., Kamm, B., Witzleben, S., & Schulze, M. (2018). Lignocellulosic biomass as source for lignin-based environmentally benign antioxidants. *Molecules*, 23(10). <https://doi.org/10.3390/molecules23102664>
- Apuzzo, J. (2017). *Cellulosic composition containing coffee parchment cellulose and uses thereof. Patent WO 2018/136763 A1.*
- Ashok, A., & Rejeesh, C. R. (2018). Investigations in to Biodegradability and Physical Properties of Starch Derived Bioplastic Films Reinforced with Nanosilica. *International Journal of Nanoscience*. <https://doi.org/10.1142/S0219581X18500370>
- Ashter, S. A. (2016). New Developments in Bioplastics Engineering. *Introduction to Bioplastics Engineering*, 251–274. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39396-6.00010-5>
- Aslanidou, D., Karapanagiotis, I., & Panayiotou, C. (2016). Tuning the wetting properties of siloxane-nanoparticle coatings to induce superhydrophobicity and superoleophobicity for stone protection. *Materials and Design*, 108, 736–744. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.07.014>
- Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials, E96/E96M – 10, ASTM International 1 (2010). <https://doi.org/10.1520/E0096>
- Attal, S., Thiruvengadathan, R., & Regev, O. (2006). Determination of the concentration of single-walled carbon nanotubes in aqueous dispersions using UV-visible absorption spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 78(23), 8098–8104. <https://doi.org/10.1021/ac060990s>
- Avérous, L. (2004). Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. *Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews*, 44(3), 231–274. <https://doi.org/10.1081/MC-200029326>
- Awungacha Lekelefac, C., Busse, N., Herrenbauer, M., & Czermak, P. (2015). Photocatalytic based degradation processes of lignin derivatives. *International Journal of Photoenergy*, 2015(February). <https://doi.org/10.1155/2015/137634>

- Badiei, M., Asim, N., Jahim, J. M., & Sopian, K. (2014). Comparison of Chemical Pretreatment Methods for Cellulosic Biomass. *APCBEE Procedia*, 9(Icbee 2013), 170–174.
<https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2014.01.030>
- Bekalo, S. A., & Reinhardt, H. W. (2010). Fibers of coffee husk and hulls for the production of particleboard. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 43(8), 1049–1060.
<https://doi.org/10.1617/s11527-009-9565-0>
- Belitz, H.-D., Grosch, W., & Schieberle, P. (Eds.). (2009). Coffee, Tea, Cocoa. In *Food Chemistry* (4th ed., pp. 938–970). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-540-69934-7_22
- Benitez, V., Rebollo-Hernanz, M., Hernanz, S., Chantres, S., Aguilera, Y., & Martin-Cabrejas, M. A. (2019). Coffee parchment as a new dietary fiber ingredient: Functional and physiological characterization. *Food Research International*, 122(April), 105–113.
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.04.002>
- Bölgen, N. (2018). Biodegradable polymeric micelles for drug delivery applications. In *Stimuli Responsive Polymeric Nanocarriers for Drug Delivery Applications: Volume 1: Types and Triggers*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101997-9.00027-8>
- Briones, C., Casero, E., Martín, J., & Serena, P. (2013). Nanociencia y nanotecnología-Entre la ciencia ficción del presente y la tecnología del futuro. In *Fundación española para la ciencia y la tecnología* (Issue 2).
<https://www.nanogune.eu/sites/default/files/1797493800.pdf>
- Buteler, M. (2019). El problema del plástico: ¿Qué es la contaminación por plástico y por qué nos afecta a todos? *Desde La Patagonia Difundiendo Saberes*, 16(28), 56–60.
- Cao, Y., Li, H., Zhang, Y., Zhang, J., & He, J. (2010). Structure and Properties of Novel Regenerated Cellulose Films Prepared from Cornhusk Cellulose in Room Temperature Ionic Liquids. *Journal of Applied Polymer Science*, 116, 547–554.
<https://doi.org/10.1002/app.31273>

- Carabias, J., Meave, J. A., Valverde, T., & Cano-Santana, Z. (2009). *Ecología y medio ambiente en el siglo XXI*.
- Carrillo-López, A., & Yahia, E. M. (2018). Morphology and anatomy. *Postharvest Physiology and Biochemistry of Fruits and Vegetables*, 113–130. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813278-4.00006-3>
- Changing Markets Foundation. (2021). *Más Residuos, Más Beneficios*.
- Chen, Y., Wang, L., Peng, L., & Tan, W. (2011). DNA-Conjugated Nanomaterials for Bioanalysis. *Comprehensive Nanoscience and Technology*, 1–5, 105–126. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374396-1.00079-9>
- Chen, Y., Zhang, H., Feng, X., Ma, L., Zhang, Y., & Dai, H. (2021). Lignocellulose nanocrystals from pineapple peel: Preparation, characterization and application as efficient Pickering emulsion stabilizers. *Food Research International*, 150(2). <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110738>
- Collazo-Bigliardi, S., Ortega-Toro, R., & Chiralt Boix, A. (2018). Isolation and characterisation of microcrystalline cellulose and cellulose nanocrystals from coffee husk and comparative study with rice husk. *Carbohydrate Polymers*, 191(March), 205–215. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.022>
- Dai, L., Zhang, J., & Cheng, F. (2019). Effects of starches from different botanical sources and modification methods on physicochemical properties of starch-based edible films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 132, 897–905. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.197>
- Datta, D., & Halder, G. (2019). Effect of Rice Husk Derived Nanosilica on the Structure, Properties and Biodegradability of Corn-Starch/LDPE Composites. *Journal of Polymers and the Environment*, 27(4), 710–727. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01386-2>

- de Azeredo, H. M. C., Rosa, M. F., de Sá, M., Souza Filho, M., & Waldron, K. (2014). The use of biomass for packaging films and coatings. In *Advances in Biorefineries: Biomass and Waste Supply Chain Exploitation*. <https://doi.org/10.1533/9780857097385.2.819>
- de Melo Pereira, G. v., de Carvalho Neto, D. P., Magalhães Júnior, A. I., do Prado, F. G., Pagnoncelli, M. G. B., Karp, S. G., & Soccol, C. R. (2020). Chemical composition and health properties of coffee and coffee by-products. In *Advances in Food and Nutrition Research* (1st ed., Vol. 91). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/bs.afnr.2019.10.002>
- De, S., Mishra, S., Poonguzhali, E., Rajesh, M., & Tamilarasan, K. (2020). Fractionation and characterization of lignin from waste rice straw: Biomass surface chemical composition analysis. *International Journal of Biological Macromolecules*, *145*, 795–803. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.068>
- de Souza Lima, M. M., & Borsali, R. (2004). Rodlike cellulose microcrystals: Structure, properties, and applications. *Macromolecular Rapid Communications*, *25*(7), 771–787. <https://doi.org/10.1002/marc.200300268>
- Della, V. P., Kühn, I., & Hotza, D. (2002). Rice husk ash as an alternate source for active silica production. *Materials Letters*, *57*(4), 818–821. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00879-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00879-0)
- Donald, A. M. (2001). Polysaccharide Crystallization. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 7714–7718. <https://doi.org/10.1016/b0-08-043152-6/01385-1>
- Dowling, N. E., Sivaprasad, K., & Narayanasamy, R. (2013). *Mechanical Behavior of Materials: Engineering Methods for Deformation, Fracture, and Fatigue* (4th ed.). Pearson Education Limited.
- Dyshlyuk, L., Babich, O., Ivanova, S., Vasilchenko, N., Atuchin, V., Korolkov, I., Russakov, D., & Prosekov, A. (2020). Antimicrobial potential of ZnO, TiO₂ and SiO₂ nanoparticles in protecting building materials from biodegradation. *International Biodeterioration and Biodegradation*, *146*(June 2019). <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2019.104821>

- Escobar, D. (2012). *Microestructura, esfuerzos residuales y dureza en películas delgadas de nitruro de titanio-circonio* [Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia].
<https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/11639>
- Espitia, P. J. P., Du, W. X., Avena-Bustillos, R. de J., Soares, N. de F. F., & McHugh, T. H. (2014). Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties - A review. *Food Hydrocolloids*, 35, 287–296. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.06.005>
- Esquivel, P., & Jiménez, V. M. (2012). Functional properties of coffee and coffee by-products. *Food Research International*, 46(2), 488–495. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.05.028>
- Fang, J. M., Sun, R. C., & Tomkinson, J. (2000). Isolation and characterization of hemicelluloses and cellulose from rye straw by alkaline peroxide extraction. *Cellulose*, 7(1), 87–107.
<https://doi.org/10.1023/A:1009245100275>
- Fazeli, M., Keley, M., & Biazar, E. (2018). Preparation and characterization of starch-based composite films reinforced by cellulose nanofibers. *International Journal of Biological Macromolecules*, 116, 272–280. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.186>
- Federación Nacional de Cafeteros (FNC). (2021). *Exportaciones de café colombiano*. Dirección de Investigaciones Económicas.
<https://federaciondecafeteros.org/app/uploads/2020/01/Exportaciones.xlsx>
- Fennema, O. (2006). Introducción a la química de los alimentos. *University of Wisconsin*, 1249.
<https://sceqa.files.wordpress.com/2014/05/quc3admica-de-los-alimentos-fennema.pdf>
- Fortunati, E., Luzi, F., Puglia, D., & Torre, L. (2016). Extraction of Lignocellulosic Materials From Waste Products. In *Multifunctional Polymeric Nanocomposites Based on Cellulosic Reinforcements*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-44248-0.00001-8>
- Gent, S., Twedt, M., Gerometta, C., & Almberg, E. (2017). Introduction to Feedstocks. *Theoretical and Applied Aspects of Biomass Torrefaction*, 17–39.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809483-9.00002-6>

- Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7), 25–29. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- Gok, C., & Aytas, S. (2014). Chapter 16 - Biosorption of Uranium and Thorium by Biopolymers. In *The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection* (pp. 363–395). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63283-8.00016-8>
- Gomes, J., Batra, J., Chopda, V. R., Kathiresan, P., & Rathore, A. S. (2018). Monitoring and control of bioethanol production from lignocellulosic biomass. In *Waste Biorefinery: Potential and Perspectives*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63992-9.00025-2>
- Gonçalves, M., Guerreiro, M. C., de Oliveira, L. C. A., & de Castro, C. S. (2013). A friendly environmental material: Iron oxide dispersed over activated carbon from coffee husk for organic pollutants removal. *Journal of Environmental Management*, 127, 206–211. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.05.017>
- Gontard, N., Guilbert, S., & Cuq, J. -L. (1993). Water and Glycerol as Plasticizers Affect Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of an Edible Wheat Gluten Film. *Journal of Food Science*, 58(1), 206–211. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1993.tb03246.x>
- Goswami, P., & O’Haire, T. (2016). Developments in the use of green (biodegradable), recycled and biopolymer materials in technical nonwovens. In *Advances in Technical Nonwovens*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100575-0.00003-6>
- Greenpeace. (2021). *¿Cómo llega el plástico a los océanos y qué sucede entonces?* Greenpeace.Org. <https://es.greenpeace.org/es/trabajamos-en/consumismo/plasticos/como-llega-el-plastico-a-los-oceanos-y-que-sucede-entonces/#:~:text=En el caso de los,trozos más pequeños%2C generando microplásticos.>
- Gutiérrez, H., & Salazar, R. (2012). Análisis y Diseño de Experimentos. In *Métodos Y Técnicas Cualitativas Y Cuantitativas Aplicables a La Investigación En Ciencias Sociales* (3ra ed.). McGRAW-HILL/INTERAMERICANA EDITORES, S.A. de C.V.

- Hajizadeh, H., Peighambaroust, S. J., Peighambaroust, S. H., & Peressini, D. (2020). Physical, mechanical, and antibacterial characteristics of bio-nanocomposite films loaded with Ag-modified SiO₂ and TiO₂ nanoparticles. *Journal of Food Science*, 85(4), 1193–1202. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.15079>
- Han, H., Hou, J., Yang, N., Zhang, Y., Chen, H., Zhang, Z., Shen, Y., Huang, S., & Guo, S. (2019). Insight on the changes of cassava and potato starch granules during gelatinization. *International Journal of Biological Macromolecules*, 126, 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.201>
- Harper, C. A., & Petrie, E. M. (2003). Plastics Materials and Processes. In *Plastics Materials and Processes*. <https://doi.org/10.1002/0471459216>
- Hartwich, F., Janssen, W., & Tola, J. (2003). Public-Private Partnerships for Agroindustrial Research: Recommendations from an Expert Consultation. *ISNAR*, 1–8.
- Hassan, T. M., Hossain, M. S., Kassim, M. H. M., Ibrahim, M., Rawi, N. F. M., & Hussin, M. H. (2020). Optimizing the Acid Hydrolysis Process for the Isolation of Microcrystalline Cellulose from Oil Palm Empty Fruit Bunches Using Response Surface Methods. *Waste and Biomass Valorization*, 11(6), 2755–2770. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00627-8>
- Hermans, P. H., & Weidinger, A. (1948). Quantitative x-ray investigations on the crystallinity of cellulose fibers. A background analysis. *Journal of Applied Physics*, 19(5), 491–506. <https://doi.org/10.1063/1.1698162>
- Hincapié Rojas, D. F., Pineda-Gómez, P., & Guapacha-Flores, J. F. (2020). Effect of silica nanoparticles on the mechanical and physical properties of fibercement boards. *Journal of Building Engineering*, 31(March). <https://doi.org/10.1016/j.jobee.2020.101332>
- Hincapié-Rojas, D. F., Rosales-Rivera, A., & Pineda-Gomez, P. (2018). Synthesis and characterisation of submicron silica particles from rice husk. *Green Materials*, 6(1), 15–22. <https://doi.org/10.1680/jgrma.17.00019>

- Hyman, D., Sluiter, A., Crocker, D., Johnson, D., Sluiter, J., Black, S., & Nrel, C. S. (2007). Determination of Acid Soluble Lignin Concentration Curve by UV-Vis Spectroscopy. *National Renewable Energy Laboratory (NREL), January*, 13.
- Ibrahim, S., Riahi, O., Said, S. M., Sabri, M. F. M., & Rozali, S. (2019). Biopolymers From Crop Plants. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.11573-5>
- Iriondo-DeHond, A., Iriondo-DeHond, M., & del Castillo, M. D. (2020). Applications of Compounds from Coffee Processing By-Products. In *Biomolecules* (Vol. 10, Issue 9). <https://doi.org/10.3390/biom10091219>
- Islam, M. S., Kao, N., Bhattacharya, S. N., Gupta, R., & Bhattacharjee, P. K. (2017). Effect of low pressure alkaline delignification process on the production of nanocrystalline cellulose from rice husk. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 80, 820–834. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.06.042>
- Johar, N., Ahmad, I., & Dufresne, A. (2012). Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*, 37(1), 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.12.016>
- Kabir, S. F., Rahman, A., Yeasmin, F., Sultana, S., Masud, R. A., Kanak, N. A., & Haque, P. (2021). Occurrence, distribution, and structure of natural polysaccharides. In *Radiation-Processed Polysaccharides: Emerging Roles in Agriculture*. Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85672-0.00005-2>
- Kallel, F., Bettaieb, F., Khiari, R., García, A., Bras, J., & Chaabouni, S. E. (2016). Isolation and structural characterization of cellulose nanocrystals extracted from garlic straw residues. *Industrial Crops and Products*, 87, 287–296. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.060>
- Kalyani, P., & Anitha, A. (2013). Biomass carbon & its prospects in electrochemical energy systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(10), 4034–4045. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.048>

- Kang, H., Wang, L., O'Donoghue, M., Cao, Y. C., & Tan, W. (2008). Chapter 15 - NANOPARTICLES FOR BIOSENSORS. In F. S. Ligler & C. R. B. T.-O. B. (Second E. Taitt (Eds.), *Optical Biosensors: Today and Tomorrow* (2nd ed., pp. 583–621). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-044453125-4.50017-6>
- Khan, H., Yerramilli, A. S., D'Oliveira, A., Alford, T. L., Boffito, D. C., & Patience, G. S. (2020). Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(6), 1255–1266. <https://doi.org/10.1002/cjce.23747>
- Khandanlou, R., Ngoh, G. C., & Chong, W. T. (2016). Feasibility study and structural analysis of cellulose isolated from rice husk: Microwave irradiation, optimization, and treatment process scheme. *BioResources*, 11(3), 5751–5766. <https://doi.org/10.15376/biores.11.3.5751-5766>
- Klingel, T., Kremer, J. I., Gottstein, V., Rajcic de Rezende, T., Schwarz, S., & Lachenmeier, D. W. (2020). A Review of Coffee By-Products Including Leaf, Flower, Cherry, Husk, Silver Skin, and Spent Grounds as Novel Foods within the European Union. In *Foods* (Vol. 9, Issue 5). <https://doi.org/10.3390/foods9050665>
- Kok, M. V., & Ozgur, E. (2017). Characterization of lignocellulose biomass and model compounds by thermogravimetry. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 39(2), 134–139. <https://doi.org/10.1080/15567036.2016.1214643>
- Kyrikou, I., & Briassoulis, D. (2007). Biodegradation of agricultural plastic films: A critical review. *Journal of Polymers and the Environment*, 15(2), 125–150. <https://doi.org/10.1007/s10924-007-0053-8>
- Laboratorio de Producción - Facultad Ingeniería Industrial. (2007). *PLÁSTICOS PROTOCOLO: Curso de Procesos de Manufactura*. Escuela Colombiana de Ingeniería “Julio Garavito.” https://escuelaing.s3.amazonaws.com/staging/documents/2734_plimeros.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAWFY3NGTFBJGCIWME&Signature=zlfaCzztNoEb7C3mmvfvmdi7Roc%3D&Expires=1646379310

- Leslie, H. A., van Velzen, M. J. M., Brandsma, S. H., Vethaak, A. D., Garcia-Vallejo, J. J., & Lamoree, M. H. (2022). Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood. *Environment International*, *163*(March), 107199. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107199>
- Li, M., Tian, X., Jin, R., & Li, D. (2018). Preparation and characterization of nanocomposite films containing starch and cellulose nanofibers. *Industrial Crops and Products*, *123*(March), 654–660. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.07.043>
- Li, M., Wang, L. J., Li, D., Cheng, Y. L., & Adhikari, B. (2014). Preparation and characterization of cellulose nanofibers from de-pectinated sugar beet pulp. *Carbohydrate Polymers*, *102*(1), 136–143. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.11.021>
- Li, R., Fei, J., Cai, Y., Li, Y., Feng, J., & Yao, J. (2009). Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production. *Carbohydrate Polymers*, *76*(1), 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.09.034>
- Liu, Q., Donner, E., Tarn, R., Singh, J., & Chung, H.-J. (2009). Advanced Analytical Techniques to Evaluate the Quality of Potato and Potato Starch. In *Advances in Potato Chemistry and Technology* (First Edit). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-374349-7.00008-8>
- Loow, Y. L., Wu, T. Y., Jahim, J. M., Mohammad, A. W., & Teoh, W. H. (2016). Typical conversion of lignocellulosic biomass into reducing sugars using dilute acid hydrolysis and alkaline pretreatment. *Cellulose*, *23*(3), 1491–1520. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0936-8>
- Lu, Y., He, Q., Fan, G., Cheng, Q., & Song, G. (2021). Extraction and modification of hemicellulose from lignocellulosic biomass: A review. *Green Processing and Synthesis*, *10*(1), 779–804. <https://doi.org/10.1515/gps-2021-0065>
- Ludueña, L. N., Vecchio, A., Stefani, P. M., & Alvarez, V. A. (2013). Extraction of Cellulose Nanowhiskers from Natural Fibers and Agricultural Byproducts. *14*(7), 1118–1127. <https://doi.org/10.1007/s12221-013-1118-z>

- Ma, Y., Zhao, Y., Xie, J., Sameen, D. E., Ahmed, S., Dai, J., Qin, W., Li, S., & Liu, Y. (2021). Optimization, characterization and evaluation of papaya polysaccharide-corn starch film for fresh cut apples. *International Journal of Biological Macromolecules*, *166*, 1057–1071. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.261>
- MacArthur, D. E. (2017). Beyond plastic waste. *Science*, *358*(6365), 843. <https://doi.org/10.1126/science.aao6749>
- Mali, S., Grossmann, M. V. E., Garcia, M. A., Martino, M. N., & Zaritzky, N. E. (2002). Microstructural characterization of yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, *50*(4), 379–386. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00058-9](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00058-9)
- Mansaray, K. G., & Ghaly, A. E. (1998). Thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere. *Bioresource Technology*, *65*(1–2), 13–20. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(98\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(98)00031-5)
- Măntele, W., & Deniz, E. (2017). UV–VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *173*, 965–968. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.09.037>
- Martínez, E. (2020). ¿Cuántos años tarda en descomponerse un envase de plástico de yogur en el mar? LA VANGUARDIA. <https://www.lavanguardia.com/natural/20200108/472778372471/tiempo-tarda-descomponerse-envase-plastico-en-el-mar-denuncia-contaminacion.html>
- Martins, A. (2013). Qué es el fracking y por qué genera tantas protestas. *BBC Mundo*. https://www.bbc.com/mundo/noticias/2013/10/131017_ciencia_especial_fracking_abc_am
- McKechnie, D., Cree, J., Wadkin-Snaith, D., & Johnston, K. (2020). Glass transition temperature of a polymer thin film: Statistical and fitting uncertainties. *Polymer*, *195*(December 2019), 122433. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122433>

- Medina Jaramillo, C., Gutiérrez, T. J., Goyanes, S., Bernal, C., & Famá, L. (2016). Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate extract on cassava starch edible films. *Carbohydrate Polymers*, *151*, 150–159. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.025>
- Mirón-Mérida, V. A., Yáñez-Fernández, J., Montañez-Barragán, B., & Barragán Huerta, B. E. (2019). Valorization of coffee parchment waste (*Coffea arabica*) as a source of caffeine and phenolic compounds in antifungal gellan gum films. *Lwt*, *101*, 167–174. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.11.013>
- Mohamad Ibrahim, M. N., Chuah, S. B., & Wan Rosli, W. D. (2017). Characterization of Lignin Precipitated From The Soda Black Liquor of Oil Palm Empty Fruit Bunch Fibers by Various Mineral Acids. *ASEAN Journal on Science and Technology for Development*, *21*(1), 57. <https://doi.org/10.29037/ajstd.92>
- Moore, C. (2020). Plastic pollution. In *Encyclopedia Britannica*. <https://www.britannica.com/science/plastic-pollution>
- Nargotra, P., Sharma, V., Gupta, M., Kour, S., & Bajaj, B. K. (2018). Application of ionic liquid and alkali pretreatment for enhancing saccharification of sunflower stalk biomass for potential biofuel-ethanol production. *Bioresource Technology*, *267*(May), 560–568. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.070>
- Nasrollahzadeh, M., Sajjadi, M., Sajadi, S. M., & Issaabadi, Z. (2019). Green Nanotechnology. In *Interface Science and Technology* (1st ed., Vol. 28). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813586-0.00005-5>
- Nguyen, H. D., Thuy Mai, T. T., Nguyen, N. B., Dang, T. D., Phung Le, M. L., & Dang, T. T. (2013). A novel method for preparing microfibrillated cellulose from bamboo fibers. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, *4*(1). <https://doi.org/10.1088/2043-6262/4/1/015016>
- Ochoa-Yepes, O., di Gioglio, L., Goyanes, S., Mauri, A., & Famá, L. (2019). Influence of process (extrusion/thermo-compression, casting) and lentil protein content on physicochemical

- properties of starch films. *Carbohydrate Polymers*, 208(December 2018), 221–231.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.12.030>
- Ohnishi, H., Matsumura, M., Tsubomura, H., & Iwasaki, M. (1989). Bleaching of Lignin Solution by a Photocatalyzed Reaction on Semiconductor Photocatalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 28(6), 719–724. <https://doi.org/10.1021/ie00090a012>
- Oliviera, G., Passos, C. P., Ferreira, P., Coimbra, M. A., & Gonçalves, I. (2021). Coffee By-Products and Their Suitability for Developing Active Food Packaging Materials. *Foods*, 10, 683. <https://doi.org/10.4324/9781315374390>
- Pang, S. (2016). Fuel flexible gas production: Biomass, coal and bio-solid wastes. In *Fuel Flexible Energy Generation: Solid, Liquid and Gaseous Fuels*. Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-378-2.00009-2>
- Park, S., Baker, J. O., Himmel, M. E., Parilla, P. A., & Johnson, D. K. (2010). Cellulose crystallinity index: Measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnology for Biofuels*, 3, 1–10. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-3-10>
- Pelissari, F. M., Grossmann, M. V. E., Yamashita, F., & Pined, E. A. G. (2009). Antimicrobial, mechanical, and barrier properties of cassava starch-chitosan films incorporated with oregano essential oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(16), 7499–7504.
<https://doi.org/10.1021/jf9002363>
- Pennells, J., Godwin, I. D., Amiralian, N., & Martin, D. J. (2020). Trends in the production of cellulose nanofibers from non-wood sources. *Cellulose*, 27(2), 575–593.
<https://doi.org/10.1007/s10570-019-02828-9>
- Pérez, L., & Vargas, Y. (2018). Aprovechamiento de residuos agroindustriales para el mejoramiento de la calidad del ambiente. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 14(1), 59–72. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.18359/rfcb.xxxx>
- Pew, J. C. (1959). . *J. Org. Chem.*, 28(1048).

- Pineda-Gómez, P., Angel-Gil, N. C., Valencia-Muñoz, C., Rosales-Rivera, A., & Rodríguez-García, M. E. (2014). Thermal degradation of starch sources: Green banana, potato, cassava, and corn - Kinetic study by non-isothermal procedures. *Starch/Staerke*, 66(7–8), 691–699. <https://doi.org/10.1002/star.201300210>
- Plastivida. (2007). Degradación de los Materiales Plásticos. *El Plástico a Favor de La Vida*, 12. ecoplas.org.ar/pdf/21.pdf
- Poletto, M., Pistor, V., & Zattera, A. J. (2013). Structural Characteristics and Thermal Properties of Native Cellulose. In T. van de Ven & L. Godbout (Eds.), *Cellulose - Fundamental Aspects*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/50452>
- Portafolio. (2009). *Nestlé convierte residuos del café en energía*. Portafolio. <https://www.portafolio.co/economia/finanzas/nestle-convierte-residuos-cafe-energia-323900>
- Rabemanolontsoa, H., & Saka, S. (2016). Various pretreatments of lignocellulosics. *Bioresource Technology*, 199(August), 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.029>
- Rammon, R. M., Kelley, S. S., Young, R. A., & Gillespie, R. H. (1982). Bond Formation by Wood Surface Reactions Part II. Chemical Mechanisms of Nitric Acid Activation. *The Journal of Adhesion*, 14(3–4), 257–282. <https://doi.org/10.1080/00218468208073207>
- Reddy, J. P., Varada Rajulu, A., Rhim, J. W., & Seo, J. (2018). Mechanical, thermal, and water vapor barrier properties of regenerated cellulose/nano-SiO₂ composite films. *Cellulose*, 25(12), 7153–7165. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2059-x>
- Reis, K. C., Pereira, L., Melo, I. C. N. A., Marconcini, J. M., Trugilho, P. F., & Tonoli, G. H. D. (2015). Particles of coffee wastes as reinforcement in polyhydroxybutyrate (PHB) based composites. *Materials Research*, 18(3), 546–552. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.318114>
- Reis, R. S., Tienne, L. G. P., Souza, D. de H. S., Marques, M. de F. v., & Monteiro, S. N. (2020). Characterization of coffee parchment and innovative steam explosion treatment to obtain

- microfibrillated cellulose as potential composite reinforcement. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(4), 9412–9421. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.099>
- Rodrigues, C., Maia, R., Ribeirinho, M., Hildebrandt, P., Gautz, L., Prohaska, T., & Máguas, C. (2013). Coffee. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 60, 573–598. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59562-1.00022-0>
- Rodríguez Valencia, N., & Zambrano Franco, D. (2010). Los subproductos del café: fuente de energía renovable. *Avances Técnicos Cenicafé*, 3, 8. <http://biblioteca.cenicafe.org/bitstream/10778/351/1/avt0393.pdf>
- Saba, N., Jawaid, M., & Sultan, M. T. H. (2018). An overview of mechanical and physical testing of composite materials. In *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102292-4.00001-1>
- Sahoo, D., Ummalyma, S. B., Okram, A. K., Pandey, A., Sankar, M., & Sukumaran, R. K. (2018). Effect of dilute acid pretreatment of wild rice grass (*Zizania latifolia*) from Loktak Lake for enzymatic hydrolysis. *Bioresource Technology*, 253(November 2017), 252–255. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.048>
- Sajid, L., Azmami, O., Ahmadi, Z. E. L., Benayada, A., Boukhriss, A., Majid, S., & Gmouh, S. (2021). 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>
- Santana, J. S., de Carvalho Costa, K., Rodrigues, P. R., Correia, P. R. C., Cruz, R. S., & Druzian, J. I. (2019). Morphological, barrier, and mechanical properties of cassava starch films reinforced with cellulose and starch nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(4), 14–17. <https://doi.org/10.1002/app.47001>
- Saval, S. (2012). Aprovechamiento de Residuos Agroindustriales : Pasado , Presente y Futuro. *BioTecnología*, 16(2), 14–46.

- Schaefer, H.-E. (2010). Nanoscience. The Science of the Small in Physics, Engineering, Chemistry, Biology and Medicine. In *Springer*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-10559-3>
- Schiermeier, Q., Tollefson, J., Scully, T., Witze, A., & Morton, O. (2008). Energy alternatives: Electricity without carbon. *Nature*, *454*(7206), 816–823. <https://doi.org/10.1038/454816a>
- Schweitzer, L., & Noblet, J. (2018). Water Contamination and Pollution. *Green Chemistry: An Inclusive Approach*, 261–290. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809270-5.00011-X>
- Seligra, P. G., Medina Jaramillo, C., Famá, L., & Goyanes, S. (2016). Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch-glycerol with citric acid as crosslinking agent. *Carbohydrate Polymers*, *138*(December), 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.11.041>
- Semana. (2020). *Prohibición de plásticos de un solo uso: detalles de la iniciativa que toma fuerza en el Congreso*. Semana. <https://www.semana.com/nacion/articulo/prohibicion-de-plasticos-de-un-solo-uso-detalles-de-la-iniciativa-que-toma-fuerza-en-el-congreso/202010/>
- Sethi, S., Choudhary, P., Nath, P., & Chauhan, O. P. (2022). *Starch Gelatinization and Modification*.
- Shende, A., Jaswal, R., Menan, A., & Shende, R. (2012). *Integrated Photocatalytic And Microbial Degradation of Kraft Lignin South Dakota School of Mines and Technology*, ., 120–123.
- Singh, R., Shukla, A., Tiwari, S., & Srivastava, M. (2014). A review on delignification of lignocellulosic biomass for enhancement of ethanol production potential. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *32*, 713–728. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.051>
- Smith, A. M., Moxon, S., & Morris, G. A. (2016). Biopolymers as wound healing materials. In *Wound Healing Biomaterials* (Vol. 2). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-456-7.00013-1>

- Smith, M. D. (2019). An Abbreviated Historical and Structural Introduction to Lignocellulose [Chapter]. *ACS Symposium Series*, 1338, 1–15. <https://doi.org/10.1021/bk-2019-1338.ch001>
- Souza, V. G. L., & Fernando, A. L. (2016). Nanoparticles in food packaging: Biodegradability and potential migration to food-A review. *Food Packaging and Shelf Life*, 8, 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2016.04.001>
- Sun, S., Mitchell, J. R., MacNaughtan, W., Foster, T. J., Harabagiu, V., Yihu Song, A., & Zheng, Q. (2010). Comparison of the mechanical properties of cellulose and starch films. *Biomacromolecules*, 11(1), 126–132. <https://doi.org/10.1021/bm900981t>
- Syafri, E., Kasim, A., Asben, A., SenthamaraiKannan, P., & Sanjay, M. R. (2020). Studies on Ramie cellulose microfibrils reinforced cassava starch composite: influence of microfibrils loading. *Journal of Natural Fibers*, 17(1), 122–131. <https://doi.org/10.1080/15440478.2018.1470057>
- Teacă, C.-A., Bodîrlău, R., & Spiridon, I. (2014). Cellulose-Based Starch Composites: Structure and Properties. In *Lignocellulosic Polymer Composites: Processing, Characterization, and Properties* (Vol. 9781118773). Wiley Blackwell. <https://doi.org/10.1002/9781118773949.ch7>
- Tongdeesontorn, W., Mauer, L. J., Wongruong, S., & Rachtanapun, P. (2009). Water vapour permeability and sorption isotherms of cassava starch based films blended with gelatin and carboxymethyl cellulose. *Asian Journal of Food and Agro-Industry*, 2(04), 501–514.
- Torabi, Z., & Nafchi, A. M. (2013). The Effects of SiO₂ Nanoparticles on Mechanical and Physicochemical Properties of Potato Starch Films. *The Journal of Chemical Health Risks*, 3(1), 33–42. http://www.jchr.org/article_544018.html
- Vassilev, S. v., Baxter, D., Andersen, L. K., & Vassileva, C. G. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89(5), 913–933. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>

- Vicentini, N. M., Dupuy, N., Leitzelman, M., Cereda, M. P., & Sobral, P. J. A. (2005). Prediction of cassava starch edible film properties by chemometric analysis of infrared spectra. *Spectroscopy Letters*, 38(6), 749–767. <https://doi.org/10.1080/00387010500316080>
- Vinoda, B., & Vinuth, M. (2015). Photocatalytic Degradation of Toxic Methyl Red Dye Using Silica Nanoparticles Synthesized from Rice Husk Ash. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, 05(06). <https://doi.org/10.4172/2161-0525.1000336>
- Wankhade, V. (2020). Animal-derived biopolymers in food and biomedical technology. In *Biopolymer-Based Formulations: Biomedical and Food Applications* (pp. 139–152). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816897-4.00006-0>
- Wettstein, S. G., Martin Alonso, D., Gürbüz, E. I., & Dumesic, J. A. (2012). A roadmap for conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuels. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1(3), 218–224. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2012.04.002>
- Wheatley, C. C., Chuzel, G., & Zakhia, N. (2003). CASSAVA | The Nature of the Tuber. *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, 964–969. <https://doi.org/10.1016/b0-12-227055-x/00181-4>
- Xia, Q., Chen, C., Yao, Y., Li, J., He, S., Zhou, Y., Li, T., Pan, X., Yao, Y., & Hu, L. (2021). A strong, biodegradable and recyclable lignocellulosic bioplastic. *Nature Sustainability*, 4(7), 627–635. <https://doi.org/10.1038/s41893-021-00702-w>
- Yin, S. Y., & Dense, C. W. (1992). *Methods in lignin chemistry*. Springer.
- Yousuf, A., Pirozzi, D., & Sannino, F. (2019). Fundamentals of lignocellulosic biomass. In *Lignocellulosic Biomass to Liquid Biofuels*. INC. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815936-1.00001-0>
- Zhang, J., Zhou, H., Liu, D., & Zhao, X. (2019). Pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient enzymatic saccharification of cellulose. In *Lignocellulosic Biomass to Liquid Biofuels*. INC. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815936-1.00002-2>

Zhang, X., Tu, M., & Paice, M. G. (2011). Routes to Potential Bioproducts from Lignocellulosic Biomass Lignin and Hemicelluloses. *Bioenergy Research*, 4(4), 246–257.
<https://doi.org/10.1007/s12155-011-9147-1>

12 ANEXOS

12.1 ANEXO A. MATERIAL FOTOGRÁFICO DE LOS EQUIPOS DE MEDICIÓN

El **CINVESTAV** con sede en la ciudad de **Santiago de Querétaro (México)** apoyó el presente trabajo de investigación a través del uso de sus infraestructura física, tecnológica, al igual que brindó asesoramiento por medio de su recurso humano y científico.



Difractómetro de Rayos-X

DMax 2100, Rigaku, TX, USA



Microscopio Electrónico de Barrido

SEM Zeiss EVO MA10



Espectrómetro De Transformada De Fourier
Infrarroja

Perkin-Elmer® Spectrum™ GX



Texturómetro TA-XT2

Equipos proporcionados por la Universidad Autónoma de Manizales (UAM)



UV-Vis Spectroquant Prove 600 (Merck KGaA, Alemania)



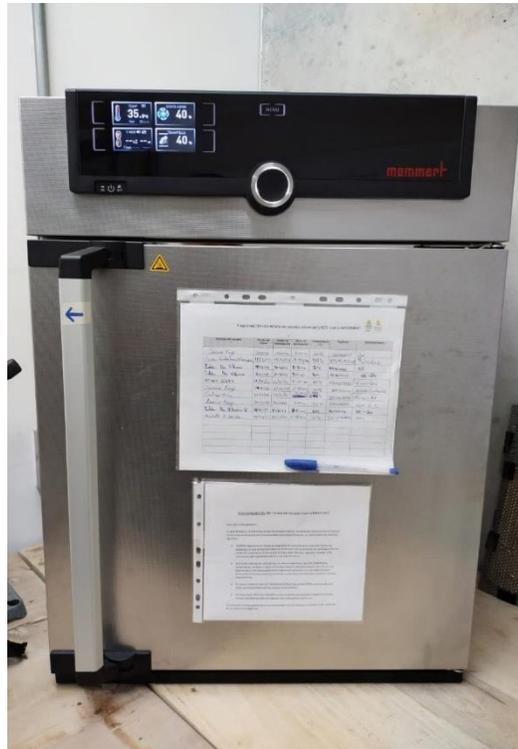
Balanza digital OHAUS ® Traveler TA302



Colorímetro PCE-CSM4



Universal Testing Machine (UTM) United ® Model STM-100KN



Estufa Universal UF55 MEMMERT ®

Equipos facilitados por el Laboratorio de Física del Plasma
Universidad Nacional de Colombia sede Manizales



Difractómetro Bruker D8 Advance
Tomado de: (Escobar, 2012)

12.2 ANEXO B. CÓDIGO EN MATLAB PARA ANÁLISIS DE PRUEBAS DE TENSIÓN

3/11/22 07:25 AM F:\Juanes\Documento...\ANEXOTESISCODE.m 1 of 4

```
clc, clear, close all
testID = 'XXX';
sect1 = (0.02*0.000366); %meters^2

ws = xlsread('UTM-Tests.xlsx',testID);
l = length(ws); %SAVE LENGTH OF WORKSHEET
[m, tp] = deal(zeros(l(1),1)); %CREATES A ZEROS VECTOR FOR STORAGE SLOPE
e = true;

for i=10:l %CREATES A CYCLE FOR READ ALL POSITIONS OF WS
    xo = ws(1,1);
    xi = ws(i,1);
    yo = ws(1,2);
    yi = ws(i,2);
    m(i) = (yi - yo)/(xi - xo); %SLOPE EQUATION
    if m(i) < m(i-1) %WHEN SLOPE STARTS TO DECREASE
        while e
            k = m(i-1); %SAVE INITIAL M FOR COMPARISON ONE TIME
            e = false;
            c = i-1;
        end
        tp(i) = m(i)/k; %CALCULATES THE PERCENTAGE OF VARIATION WITH RESPECT ↙
        TO K POINT
        if tp(i) < 0.99 %WHEN VARIATION WILL BE MINOR THAN SOME PERCENTAGE ↙
            FINISH
                d = i;
                break
            end
        end
    end
end

%%REGRESSION EQUATION ESTIMATION

x = ws(c:i,1); %STROKE (mm)
y = ws(c:i,2); %FORCE (N)
format long
b1 = x\y; %CALCULATING AVERAGED SLOPE

yCalc1 = b1*x; %INITIAL CALCULATION
X = [ones(length(x),1) x]; %GENERATES A VECTOR WITH THE SAME POSITIONS OF SLOPE ↙
EQUATION
b = X\y; %DIVIDES X BETWEEN y TO FIND THE INCERTECPT

yCalc2 = X*b; %NOW MULTIPLY "ORIGINAL" X WITH b

Rsqr1 = 1 - sum((y - yCalc1).^2)/sum((y - mean(y)).^2);
Rsqr2 = 1 - sum((y - yCalc2).^2)/sum((y - mean(y)).^2);

%%FIND THE AVERAGE STEP BETWEEN X POSITIONS
```

```

stepx = 0;
for i = 2:length(x)
    stepx = (x(i)-x(i-1)) + stepx;
end
stepx = stepx / length(x);

%%RECALCULATES TOE UNTIL Y <= 0

toesup = zeros(c,2);          %TOE SUPRESS VECTOR
execyc = 0;
if y(1) > 0
    xx = [1 x(1)];           %SET INITIAL POINT FOR REGRESSION
    i = 1;                   %SET COUNTER INDEX
    while true
        if i == 13
            execyc = execyc + 1; %DOES THAT REALLY WORK???-
            toesup((i-1)*(execyc+1),2) = 0; %INCREASES THE SIZE OF TOESUP OTHER
TWELVE POS
        end
        xx(2) = xx(2) - stepx; %CALCULATE PREVIOUS X POSITION
        yy = xx * b;          %CALCULATE PREVIOUS Y POSITION
        toesup(i,1) = xx(2);
        toesup(i,2) = yy;
        if yy <= 0
            break
        end
        %disp(i)
        %pause(0.5)
        i = i+1;              %INCREMENT COUNTER
    end
end
toesup = flip(toesup); %MIRROR ALONG COLUMNS. BOTTOM UP

curve = [toesup; [x yCalc2]; ws(d+1:end,1:2)]; %RECONSTRUCTION OF THE WHOLE CURVE
disx_ws = dist(min(ws(:,2)),max(ws(:,2))); %DISTANCE BETWEEN MIN AND MAX VALUE AT X
(OBJECT DATA)
disx_fc = dist(min(curve(:,1)),max(curve(:,1))); %DISTANCE BETWEEN MIN AND MAX VALUE
AT X (FITTED DATA)

fc = disx_fc/disx_ws; %DETERMINE THE INCREASE RATIO

%%DELETES REMAINING ZEROS AT THE START

while true
    if curve(1,2) <= 0
        curve(1,:) = []; %IF FIRST Y POS <= 0 DELETE THE WHOLE ROW, SO THE NEXT IS
NOW THE 1ST ROW
    else

```

```

        break %UNTIL
    end
end
curve(:,1) = curve(:,1) + abs(min(curve(:,1)));
curve(:,1) = curve(:,1) / fc;
curve = [0 0; curve];

%%STRESS STRAIN CURVE

%SPACE FOR SECT1 WHICH MOVES UP TO FAST THIS PROCESS
testpiecelg = 0.1; %meters
elastic_region = curve(1:d,2)/sect1;

elongation = curve(:,1)/1000; %mm to m
sect2 = (sect1 * testpiecelg)./(testpiecelg + elongation(d+1:end,1));
plastic_region = curve(d+1:end,2)./sect2;

stress = [elastic_region ; plastic_region];

lgth = testpiecelg + elongation;
strain = (lgth - testpiecelg)/testpiecelg;

E = stress(1:d)./strain(1:d);
while true
    if isnan(E(1)) || isinf(E(1))
        E(1) = []; %DELETES INCOHERENT VALUES
    else
        break
    end
end
E = mean(E); %AVERAGES ELASTIC MODULUS VECTOR WHICH EACH ELEMENT IS THE SAME AS ✓
OTHERS
[TS,I] = max(stress); %FINDS THE TENSILE STRENGTH

fp = TS/max(elastic_region); %FINDS A FACTOR TO PROYECTATE THE ELASTIC REGION FOR ✓
A BETTER COMPREHENSION
proy_x = strain(d,1) * fp; %MULTIPLIES STRAIN AT THE END OF ELASTIC REGION ✓
BETWEEN THE FACTOR

ggg = gradient(stress,strain);
for i = length(ggg):-1:1
    if ggg(i) > 0
        break
    end
end
end

graph = figure(1);
plot(strain, stress, 'k')
hold on

```

```
plot([0,proy_x],[0,TS], '--b')
scatter(strain(I),TS, 'filled', 'b')
stem(strain(i),stress(i), '-.pr', 'filled', 'LineWidth',1)

set(gca, 'FontName', 'Times New Roman') %ADJUST FONT SIZE OF AXIS TO 14
xlabel('Strain (\epsilon: %)', 'FontName', 'Times New Roman'), %PERSONALIZATION AXIS X
ylabel('Stress (\sigma: Pa)', 'FontName', 'Times New Roman') %PERSONALIZATION AXIS Y

legend('Stress-Strain Curve',strcat('Elastic Modulus: ',num2str(E, '%.3E')),strcat(
('Tensile Strength: ',num2str(TS, '%.3E')),strcat('Elongation at Break: ',num2str(
(strain(i), '%.3f')), 'Location', 'best');

saveas(graph, strcat(testID, '.svg'))
```

12.3 ANEXO C. VERIFICACIÓN DE LOS SUPUESTOS DEL ANOVA

- Verificación por métodos estadísticos

Se ejecutó una prueba de Shapiro-Wilk y una prueba de Bartlett para cada uno de los conjuntos de observaciones de los experimentos planteados para verificar los supuestos de normalidad y homocedasticidad, respectivamente. En el caso de la normalidad se propusieron las siguientes hipótesis:

H_0 : *Los residuales proceden de una distribución normal*

H_A : *Los residuales no proceden de una distribución normal*

Los pasos para la prueba de Shapiro-Wilks son (Gutiérrez & Salazar, 2012, p. 71):

1. Ordenar los datos de menor a mayor y denotar los datos ordenados como X_1, X_2, \dots, X_n
2. Identificar los coeficientes a_1, a_2, \dots, a_k , para $k = n/2$ en las tablas de Shapiro-Wilk
3. Calcular el estadístico W definido en la ecuación (10) como:

$$W = \frac{1}{(n-1)S^2} \left[\sum_{i=1}^k a_i (X_{(n-i+1)} - X_{(i)}) \right]^2 \quad (10)$$

donde S^2 es la varianza muestral.

4. Por último, si el valor del estadístico calculado (W) es menor que su valor crítico al nivel seleccionado en la tabla de valores (W_α) para la prueba de Shapiro-Wilk, se rechaza la normalidad de los datos.

La prueba de Bartlett es sensible a conjuntos de datos no normales, por lo que la verificación de la homocedasticidad con este estadístico, sólo se llevó a cabo luego de demostrar que los datos seguían distribuciones normales.

			Prueba de Normalidad	Prueba de Homocedasticidad
Nombre	Tipo	Variable Analizada	Test de Shapiro-Wilk	Prueba de Bartlett
Hidrólisis Ácida	DOE	Pérdida de Masa	$W_c = 0.972$ $> W_t = 0.916$	$\chi_0^2 = 5.78$ $< \chi_{0.05,5}^2 = 11.07$
Hidrólisis Alcalina	DOE		$W_c = 0.989$ $> W_t = 0.859$	$\chi_0^2 = 2.63$ $< \chi_{0.05,5}^2 = 7.81$
Películas Almidón Celulosa	ANO VA	Módulo Elástico	$W_c = 0.952$ $> W_t = 0.881$	$\chi_0^2 = 5.79$ $< \chi_{0.05,4}^2 = 9.49$
Películas Almidón Nanopartículas	ANO VA	Esfuerzo de Ruptura	$W_c = 0.965$ $> W_t = 0.881$	$\chi_0^2 = 6.29$ $< \chi_{0.05,4}^2 = 9.49$
Películas Almidón Celulosa Nanopartículas	DOE	Elongación Máxima	$W_c = 0.913$ $< W_t = 0.923$	-

- Verificación por métodos gráficos

Figura 46. Gráficas de supuestos. ANOVA Hidrólisis Ácida

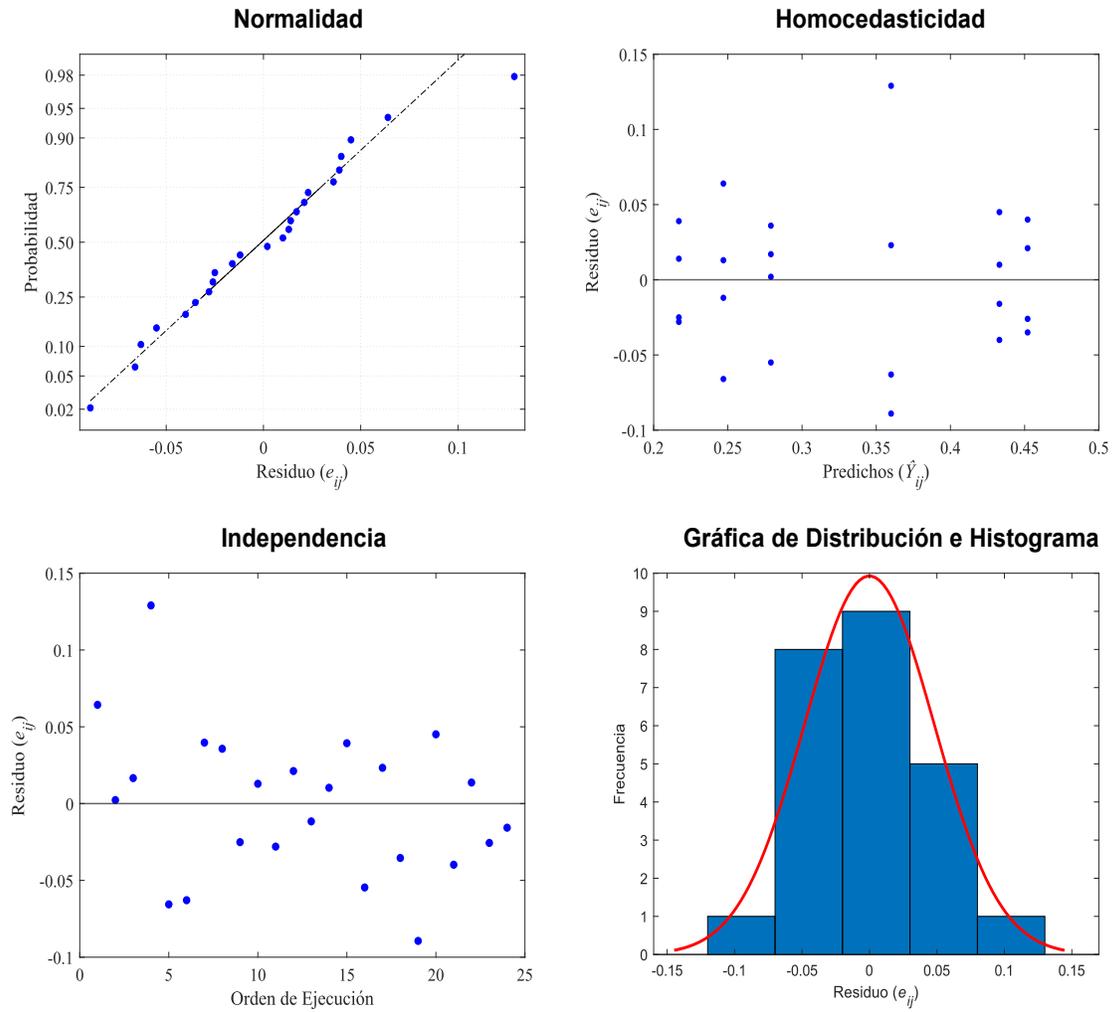


Figura 47. Gráficas de supuestos. ANOVA Hidrólisis Alcalina

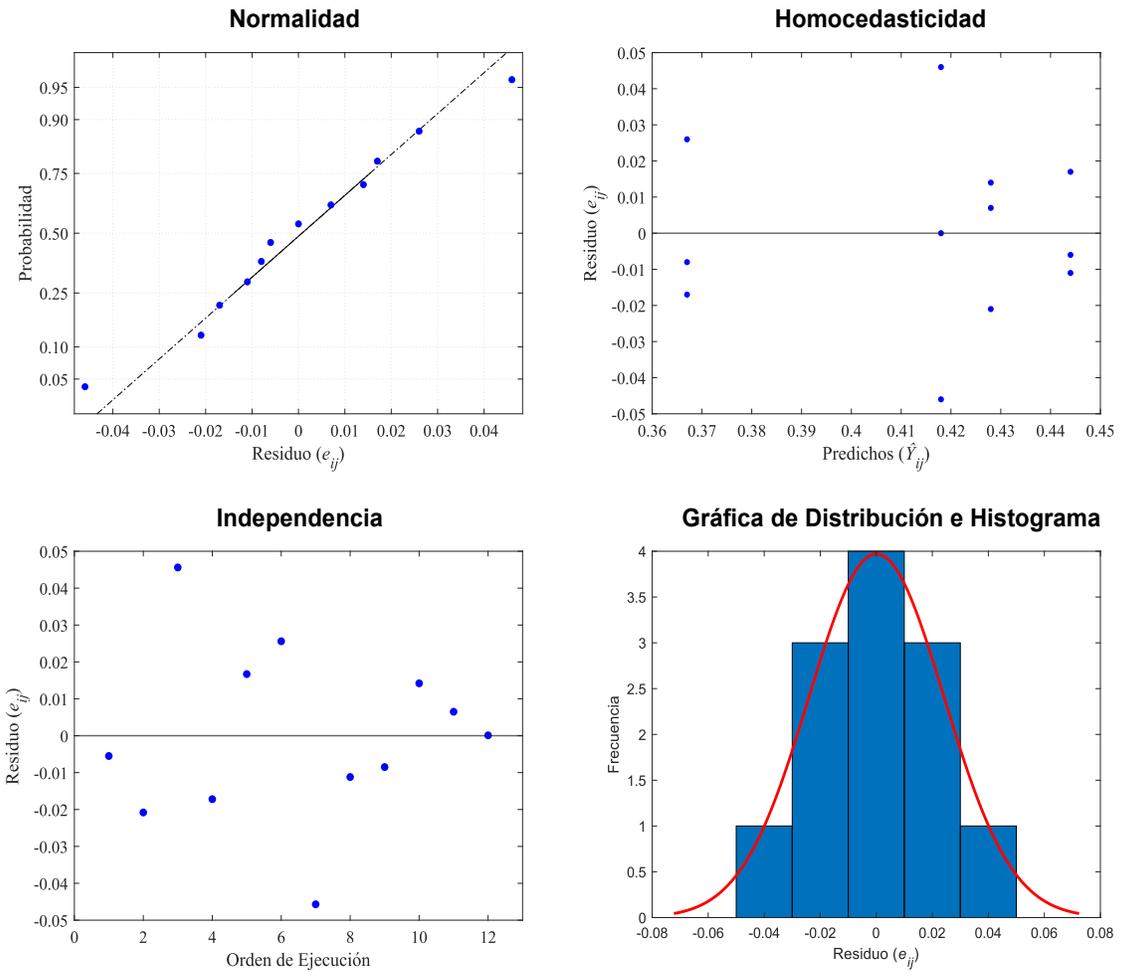


Figura 48. Gráficas de supuestos. ANOVA Películas de Almidón - Celulosa

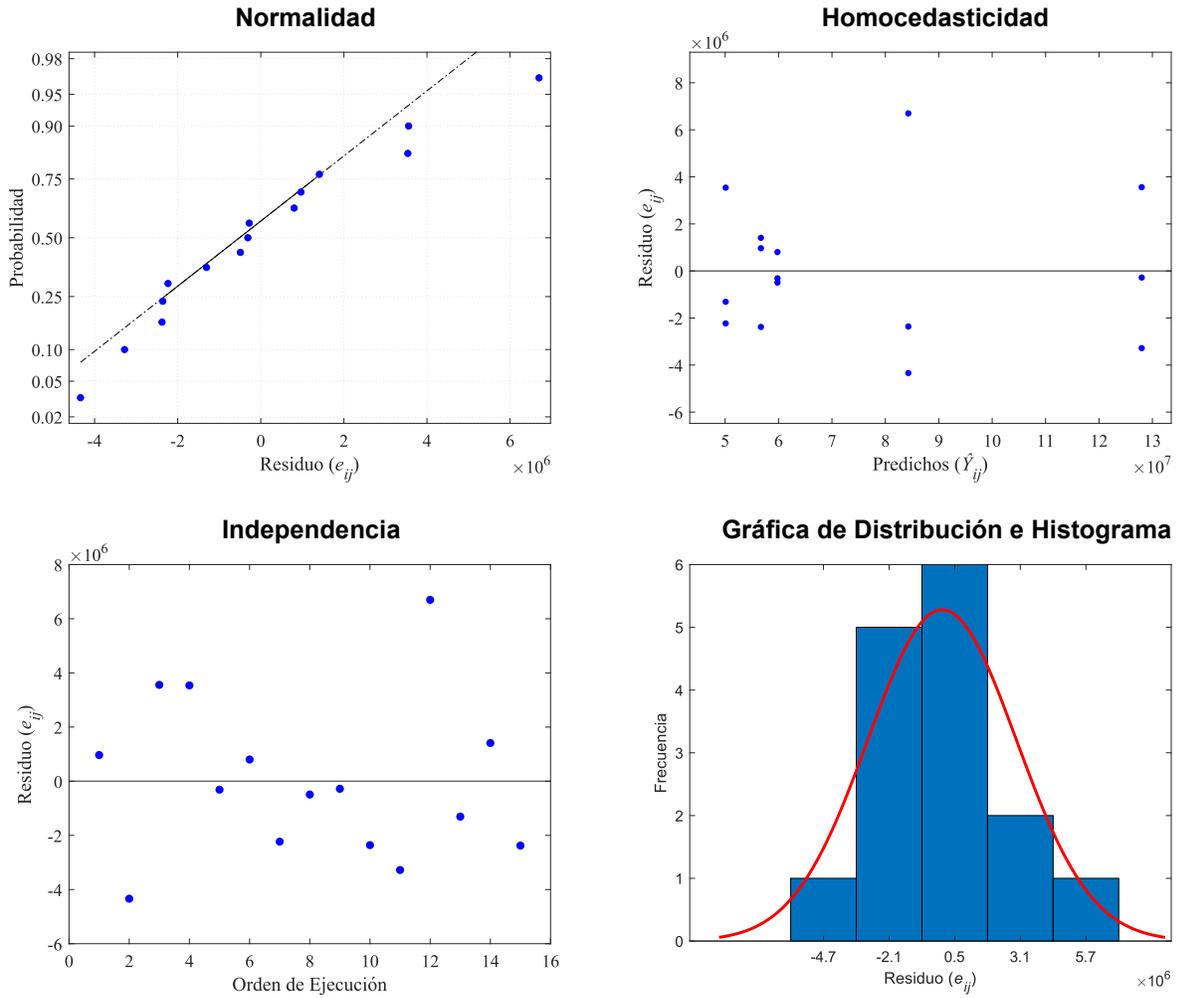


Figura 49. Gráficas de supuestos. ANOVA Películas de Almidón – Nanosílce

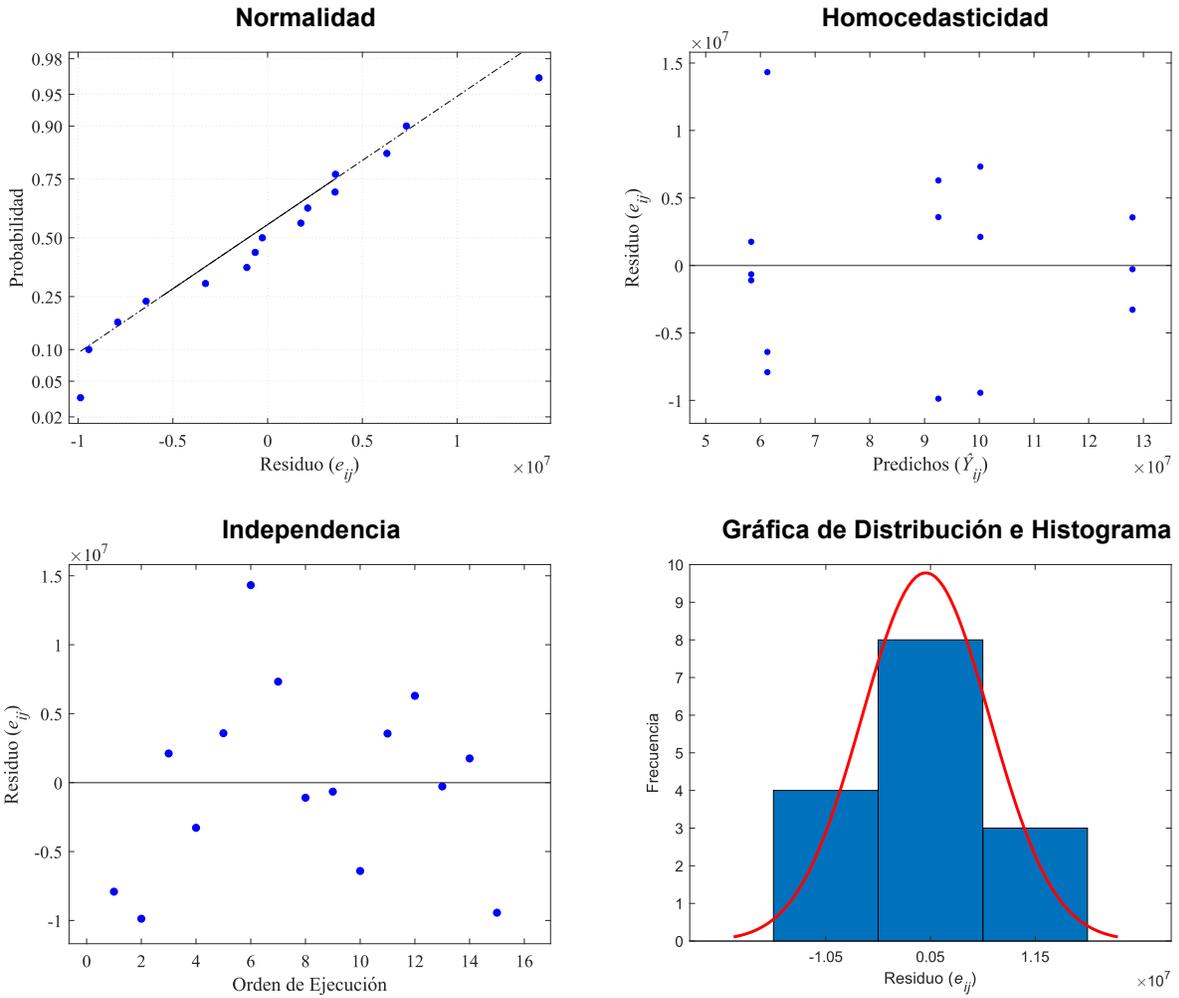
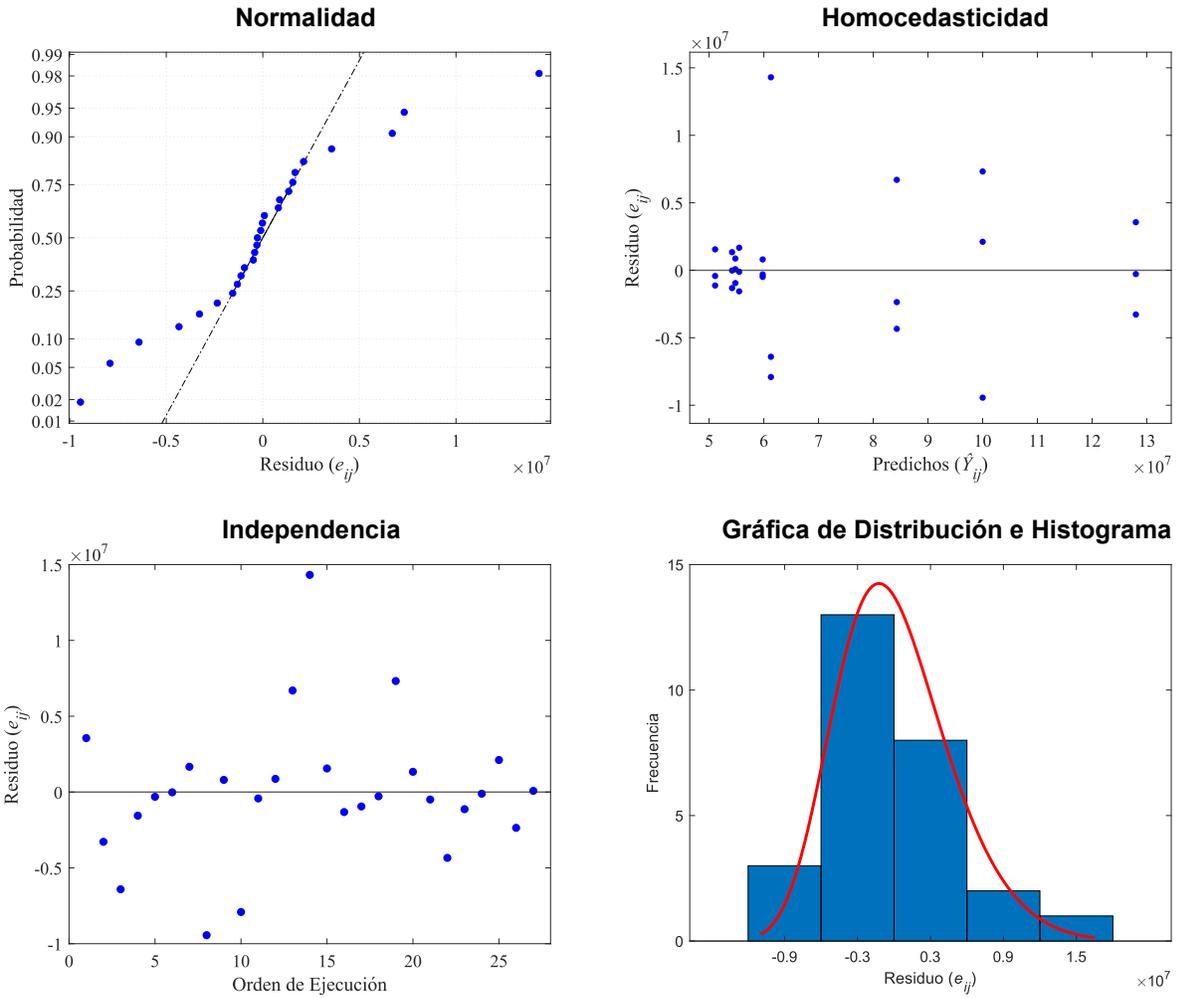


Figura 50. Gráficas de supuestos. ANOVA Películas de Almidón – Celulosa – Nanosílice



12.4 ANEXO D. DATOS PRUEBAS MECÁNICAS

Tabla 34. Resultados ensayos de tensión: Películas Almidón Celulosa

T	Cell %(m/v)	Módulo Elástico (MPa)			Media	DesvEst
1	0.00	125.0	128.0	132.0	128.0	3.43
2	0.35	81.9	91.0	79.9	84.3	5.88
3	0.70	59.5	60.6	59.3	59.8	0.70
4	1.05	54.3	57.7	58.1	56.7	2.07
5	1.40	47.9	53.6	48.8	50.1	3.10
T	Cell %(m/v)	Esfuerzo Máximo (MPa)			Media	DesvEst
1	0.00	1.68	1.95	1.51	1.71	0.221
2	0.35	2.05	2.25	1.94	2.08	0.159
3	0.70	2.63	2.81	2.76	2.74	0.090
4	1.05	3.22	3.19	3.28	3.23	0.047
5	1.40	4.51	4.92	4.57	4.67	0.223
T	Cell %(m/v)	Elongación a la Ruptura (%)			Media	DesvEst
1	0.00	6.00%	5.40%	6.40%	5.93%	0.50%
2	0.35	8.73%	6.40%	7.40%	7.51%	1.17%
3	0.70	10.50%	10.53%	12.13%	11.05%	0.93%
4	1.05	14.75%	12.53%	12.95%	13.41%	1.18%
5	1.40	21.67%	22.67%	19.65%	21.33%	1.54%

Tabla 35. Resultados de los ANOVA. Películas Almidón Celulosa

ANOVA	Módulo Elástico	Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
		%Cellulosa	4	1.22×10^{16}	3.06×10^{15}	251.57	0
		Error	10	1.21×10^{14}	1.21×10^{13}		
		Total	14	1.23×10^{16}			
	Esfuerzo Máximo	Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
		%Cellulosa	4	1.60×10^{13}	4.01×10^{12}	149.39	0
		Error	10	2.68×10^{11}	2.68×10^{10}		
		Total	14	1.63×10^{13}			
	Elongación a la Ruptura	Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
		%Cellulosa	4	0.04402	0.011005	88.25	0
Error		10	0.001247	0.000125			
Total		14	0.045267				

Tabla 36. Observaciones Módulo Elástico. Películas Almidón Nanopartículas

T	Cell %(m/v)	Módulo Elástico (MPa)			Media	DesvEst
1	0.00	125	128	132	128	3.43
2	0.35	108	90.8	102	100	8.58
3	0.70	53.4	75.6	54.9	61.3	12.4
4	1.05	96.1	98.8	82.7	92.5	8.66
5	1.40	60.1	57.2	57.7	58.3	1.53

T	Cell %(m/v)	Esfuerzo Máximo (MPa)			Media	DesvEst
1	0.00	1.68	1.61	1.51	1.60	0.0832
2	0.35	1.80	1.70	1.81	1.77	0.0573
3	0.70	2.10	1.92	2.04	2.02	0.0915
4	1.05	2.23	2.17	2.56	2.32	0.209
5	1.40	3.09	2.79	3.45	3.11	0.329

T	Cell %(m/v)	Elongación a la Ruptura (%)			Media	DesvEst
1	0.00	6.00%	5.40%	6.40%	5.93%	0.50%
2	0.35	6.63%	6.90%	6.00%	6.51%	0.46%
3	0.70	8.07%	8.78%	8.43%	8.43%	0.36%
4	1.05	11.01%	10.57%	9.80%	10.46%	0.61%
5	1.40	13.75%	13.00%	12.55%	13.10%	0.61%

Tabla 37. Resultados de los ANOVA. Películas Almidón Nanopartículas

ANOVA	Módulo Elástico	Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
		%Cellulosa	4	1.01×10^{16}	2.52×10^{15}	39.79	0
		Error	10	6.34×10^{14}	6.34×10^{13}		
		Total	14	1.07×10^{16}			
	Esfuerzo Máximo	Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
		%Cellulosa	4	4.22×10^{12}	1.06×10^{12}	30.91	0
		Error	10	3.42×10^{11}	3.415×10^{10}		
		Total	14	4.56×10^{12}			
	Elongación a la Ruptura	Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
		%Cellulosa	4	0.010443	0.002611	97.44	0
Error		10	0.000268	0.000027			
Total		14	0.010711				

12.5 ANEXO E. PRUEBA DE PERMEABILIDAD

Mediciones y cálculo de la permeabilidad de vapor de agua.

Espesores (mm)	P	R	Volumen de Agua (ml)/Tiempo (h)					
			0	2	4	6	8	10
0.223	A	1	20.0000	19.9594	19.8880	19.8380	19.7676	19.7100
0.286		2	20.0000	19.9598	19.9102	19.8633	19.7953	19.7385
0.253		3	20.0000	19.9699	19.9118	19.8432	19.7559	19.7050
0.351	ACS	1	20.0000	19.9695	19.9347	19.8644	19.7772	19.7112
0.305		2	20.0000	19.9585	19.8850	19.8153	19.7487	19.6782
0.274		3	20.0000	19.9759	19.9308	19.8780	19.7914	19.7296
0.222	AC	1	20.0000	19.9711	19.9610	19.9163	19.8657	19.8107
0.222		2	20.0000	19.9706	19.9121	19.8297	19.7735	19.7112
0.222		3	20.0000	19.9623	19.9338	19.8719	19.8231	19.7634
0.281	AS	1	20.0000	19.9599	19.9420	19.8998	19.8480	19.7727
0.326		2	20.0000	19.9592	19.9155	19.8467	19.7728	19.7041
0.247		3	20.0000	19.9574	19.9369	19.8645	19.7814	19.7177

Diámetro de la Boca del Frasco (mm)	Área de la Boca del Frasco (m ²)	Presión de Vapor del Agua a 20°C (Pa)	Humedad Medida
31	0.000754768	2338.4747	60%

Pendiente	WVT (g/h·m ²)	Perm (g/h·m ² ·Pa)	Perm (g/s·m ² ·Pa)	WVP (g/s·m·Pa)	Promedio	Desviación
-0.02965	39.284	0.028	7.78E-06	1.73E-09		
-0.02640	34.978	0.025	6.92E-06	1.98E-09	1.93E-09	1.75E-10
-0.03122	41.364	0.029	8.19E-06	2.07E-09		
-0.02987	39.575	0.028	7.83E-06	2.75E-09		
-0.03297	43.682	0.031	8.65E-06	2.64E-09	2.47E-09	3.99E-10
-0.02797	37.058	0.026	7.34E-06	2.01E-09		
-0.01868	24.749	0.018	4.90E-06	1.09E-09		
-0.03025	40.079	0.029	7.93E-06	1.76E-09	1.41E-09	3.38E-10
-0.02375	31.467	0.022	6.23E-06	1.38E-09		
-0.02163	28.658	0.020	5.67E-06	1.59E-09		
-0.03011	39.893	0.028	7.90E-06	2.57E-09	2.01E-09	5.07E-10
-0.02874	38.078	0.027	7.54E-06	1.86E-09		

12.6 ANEXO F. PARTICIPACIÓN EN EVENTOS DE DIVULGACIÓN CIENTÍFICA

12.6.1 En la modalidad de ponencia

- Congreso Internacional de Física y Tecnologías Emergentes (CIFTE)



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA
SEDE MANIZALES



Certifica que:

Juan Esteban Henao Rodríguez
C.C. 1054999716

Participó en calidad de **PONENTE** en el *Congreso Internacional de Física y Tecnologías Emergentes CIFTE*, realizado del 13 al 17 de diciembre del 2021, en la ciudad de Manizales.

Carb Daniel Acosta M.
PhD. Carlos Daniel Acosta Medina
Decano de Facultad de Ciencias
Exactas y Naturales

Luis Fernando Mulcué Nieto
PhD. Luis Fernando Mulcué Nieto
Director de programas curriculares
en Física

Marco Avellaneda Céspedes
Ing. Marco Avellaneda Céspedes
Coordinador general
Congreso Internacional de Física y Tecnologías
Emergentes - CIFTE

- Congreso Internacional del XXVII Verano de la Investigación Científica y Tecnológica del Pacífico



El Programa Interinstitucional para el Fortalecimiento de la Investigación y el Posgrado del Pacífico, a través de la Universidad Autónoma de Nayarit otorga el presente

Reconocimiento

a: Juan Esteban Henao Rodríguez

Por su destacada participación como **ponente** en el Congreso Internacional del XXVII Verano de la Investigación Científica y Tecnológica del Pacífico, realizado del 31 de agosto al 3 de septiembre de 2022

Nuevo Nayarit, México

"Por una cultura científica"

Mtro. Carlos Humberto Jiménez González
Coordinador General del Programa

"Por lo nuestro a lo universal"

Dra. Norma Liliana Galván Meza
Presidenta del Honorable Consejo General
Rectora de la Universidad Autónoma de Nayarit

- DÉCIMOPRIMER CONGRESO INTERNACIONAL DE MATERIALES (XI CIM 2022) – SANTA MARTA



**El comité organizador del XI Congreso Internacional de Materiales
XI CIM 2022**

Certifica que el trabajo titulado:

Desarrollo de un biopolímero a base de almidón de yuca reforzado con celulosa obtenida del pergamino de café y nanopartículas de SiO₂ obtenidas de la cascarilla del arroz.

Fue presentado por:

Juan Esteban Henao Rodríguez, César Leandro Londoño Calderón, Efraín Eduardo Trujillo de los Ríos, Daniel Fernando Hincapié Rojas, Daniel Escobar Rincón, César Augusto Álvarez Vargas, Astrid Lorena Giraldo Betancur, Dariana Geraldine Erazo Rondon

En la modalidad de Ponencia Oral

Santa Marta Colombia, 26-28 octubre, 2022



Darío Yesid Peña Ballesteros
Organizador, UIS



Félix Echeverría Echeverría
Organizador, UdeA



Hugo Armando Estupiñán Durán
Organizador, Director, UNAL

12.6.2 En la modalidad de póster

- XXI Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados (NANO 2022)

NANO²⁰₂₂ XXI Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados

Por medio del presente, dejamos constancia que el trabajo titulado:

Extracción de microfibras de celulosa a partir del pergamino de café para su uso como material de refuerzo en películas de almidón de yuca

Autores: Henao Rodríguez, Juan Esteban; Escobar Rincón, Daniel; Hincapié Rojas, Daniel Fernando; Trujillo de los Ríos, Efraín Eduardo; Londoño Calderón, César Leandro ha sido expuesto como POSTER FLASH en el XXI Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados, llevado a cabo en la ciudad de Río Cuarto, Córdoba, Argentina.


Dr. Marja Molina
Presidenta Comité Organizador


Dr. Rodrigo Palacios
Presidente Comité Científico

9, 10 y 11 de Agosto de 2022

NANO²⁰₂₂ XXI Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados

Por medio del presente, dejamos constancia que:

HENAO RODRÍGUEZ, Juan Esteban

ha participado en calidad de ASISTENTE del XXI Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados, llevado a cabo en la ciudad de Río Cuarto, Córdoba, Argentina.


Dr. Marja Molina
Presidenta Comité Organizador


Dr. Rodrigo Palacios
Presidente Comité Científico

9, 10 y 11 de Agosto de 2022

12.6.3 En calidad de evaluador

- XIV Encuentro Departamental de Semilleros de Investigación – Nodo Caldas



XIV Encuentro departamental de Semilleros de Investigación "Ciencia para el Desarrollo Regional" Nodo Caldas.

Otorga la presente constancia a:

JUAN ESTEBAN HENAO RODRÍGUEZ
CC. 1054999716
Universidad Autónoma de Manizales

Por su participación como EVALUADOR en la modalidad PONENCIA EN CURSO en el XIV Encuentro departamental de Semilleros de Investigación "Ciencia para el Desarrollo Regional" Nodo Caldas, realizado el 12 de Mayo de 2022, en la ciudad de Manizales – Colombia

Por la evaluación de la ponencia **ANÁLISIS DE ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTO - APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS SÓLIDOS ORGÁNICOS DOMICILIARIOS EN MANIZALES, CALDAS.**


ESP. Nicolás Otálvaro Trejos
Vicerrector Académico IES CINOC


PH.D Diego Angelo Restrepo
Coordinador de Investigación IES CINOC



XIV Encuentro departamental de Semilleros de Investigación "Ciencia para el Desarrollo Regional" Nodo Caldas.

Otorga la presente constancia a:

Juan Esteban Henao Rodríguez
CC. 1054999716
Universidad Autónoma de Manizales

Por su participación como EVALUADOR en la modalidad PONENCIA EN MODALIDAD PÓSTER en el XIV Encuentro departamental de Semilleros de Investigación "Ciencia para el Desarrollo Regional" Nodo Caldas, realizado el 12 de Mayo de 2022, en la ciudad de Manizales – Colombia

Por la evaluación de la ponencia **DESARROLLO DE PROTOTIPO DE ROBOT PARA LA INACTIVACIÓN DE MICROORGANISMOS USANDO LUZ ULTRAVIOLETA EN ÁREAS HOSPITALARIAS CRÍTICAS**


ESP. Nicolás Otálvaro Trejos
Vicerrector Académico IES CINOC


PH.D Diego Angelo Restrepo
Coordinador de Investigación IES CINOC





XIV Encuentro departamental de Semilleros de Investigación "Ciencia para el Desarrollo Regional" Nodo Caldas.

Otorga la presente constancia a:

Juan Esteban Henao Rodríguez
CC. 1054999716
Universidad Autónoma de Manizales

Por su participación como EVALUADOR en la modalidad PONENCIA EN MODALIDAD PÓSTER en el XIV Encuentro departamental de Semilleros de Investigación "Ciencia para el Desarrollo Regional" Nodo Caldas, realizado el 12 de Mayo de 2022, en la ciudad de Manizales – Colombia

Por la evaluación de la ponencia "RASTREADOR SOLAR DE DOS EJES PARA MEJORAR LA CAPTACIÓN DEL RECURSO ENERGÉTICO"

ESP. Nicolás Otálvaro Trejos
 Vicerrector Académico IES CINOC

PH.D Diego Angelo Restrepo
 Coordinador de Investigación IES CINOC



XIV Encuentro departamental de Semilleros de Investigación "Ciencia para el Desarrollo Regional" Nodo Caldas.

Otorga la presente constancia a:

Juan Esteban Henao Rodríguez
CC. 1054999716
Universidad Autónoma de Manizales

Por su participación como EVALUADOR en la modalidad PONENCIA EN MODALIDAD PÓSTER en el XIV Encuentro departamental de Semilleros de Investigación "Ciencia para el Desarrollo Regional" Nodo Caldas, realizado el 12 de Mayo de 2022, en la ciudad de Manizales – Colombia

Por la evaluación de la ponencia LABORATORIO MÓVIL DE ENERGÍA SOLAR

ESP. Nicolás Otálvaro Trejos
 Vicerrector Académico IES CINOC

PH.D Diego Angelo Restrepo
 Coordinador de Investigación IES CINOC



12.7 ANEXO G. ESTANCIA DE INVESTIGACIÓN DELFIN

XXVII Verano de la Investigación Científica y Tecnológica del Pacífico



**A QUIEN CORRESPONDA
PRESENTE**

Me permito hacer **CONSTAR** que el C. **Juan Esteban Henao Rodríguez**, estudiante de la *Universidad Autónoma de Manizales*, realizó la **Estancia Presencial** del XXVII Verano de la Investigación Científica y Tecnológica del Pacífico, en el periodo del 20 de junio al 5 de agosto de 2022, colaborando en el proyecto "*CARACTERIZACIÓN FISICOMECÁNICA DE PELÍCULAS BIOPLÁSTICAS BASADAS EN ALMIDÓN DE YUCA, CELULOSA OBTENIDA DEL PERGAMINO DE CAFÉ Y NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE*", asesorado por la **Dra. Astrid Lorena Giraldo Betancur**, investigadora del *Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (IPN)*.

Sin otro particular, se extiende la presente para los fines que al interesado convengan, el día cinco de agosto de dos mil veintidos, en la Ciudad de Tepic, Nayarit, México.

**ATENTAMENTE
"POR UNA CULTURA CIENTÍFICA"**

**MTRO. CARLOS HUMBERTO JIMÉNEZ GONZÁLEZ
COORDINADOR GENERAL**



COORDINACIÓN GENERAL

