



Universidad Veracruzana

Facultad de Ciencias Químicas

Región Xalapa

Maestría en Ingeniería Química.

Efecto del plasma frío sobre residuos de la cáscara de cacahuete y su
aplicación en películas base almidón ceroso

Tesis para obtener el grado de Maestro en
Ingeniería Química

Presenta:

I.Q Miguel Ángel Caballero Jaimes

Directora:

Dra. Rocío de los Ángeles García Hernández

Director externo:

Dr. Israel Sifuentes Nieves

Junio de 2025

“Lis de Veracruz: Arte, Ciencia, Luz”



Universidad Veracruzana

Unidad de Ciencias Químicas e Ingeniería
Región Xalapa, Ver

Maestría en Ingeniería Química

Efecto del plasma frío sobre residuos de la cáscara de cacahuete y su aplicación en películas base almidón ceroso

Tesis para obtener el grado de Maestro en
Ingeniería Química

Presenta:

I.Q Miguel Ángel Caballero Jaimes.

Directora:

Dra. Rocío de los Ángeles García Hernández

Director externo:

Dr. Israel Sifuentes Nieves

Dedicatorias

Esta tesis se la dedico principalmente a Dios quien ha sido mi guía, fortaleza y su mano de fidelidad y amor han estado conmigo en todo momento.

A mis padres, cuyo amor y apoyo incondicional han sido pieza importante en esta trayectoria.

A mi abuelo Sergio que desde el cielo me cuida y me bendice para seguir adelante con mis proyectos. Los amo incondicionalmente.

Agradecimientos

A mis asesores, la Dra. Rocío de los Ángeles García Hernández y el Dr. Israel Sifuentes Nieves, quienes me brindaron la confianza y tiempo para realizar este proyecto.

Al Dr. Ernesto Hernández Hernández y todo el equipo LANIAUTO, quienes me recibieron amablemente en el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), permitiéndome desarrollar esta investigación en el Departamento de Materiales Avanzados, con su apoyo técnico e infraestructura.

Al Dr. Carlos Ávila y Dra. Heidi Fonseca por su amistad y consejos durante mi estancia en el centro de investigación.

A mis mejores amigos Victoria Graciano y David Izquierdo por sus buenas pláticas y amistad sincera.

A la Dra. Zureima García y M.C Layza Arizmendi por su apoyo en el laboratorio.

“La mejor herencia que un padre le puede dejar a un hijo, son los estudios”

Sergio Jaimes García

Índice

Capítulo I. Generalidades	16
1.1 Antecedentes.....	16
1.2 Planteamiento del problema	22
1.3 Justificación	23
1.4 Objetivo general	24
1.4.1 Objetivos particulares	24
1.5 Hipótesis	24
Capitulo II. Marco teórico	25
2.1 Biopolímeros	25
2.1.1 Características	25
2.1.2 Fuentes	26
2.1.3 Métodos de modificación de biopolímeros.....	27
2.2 Plasma frío.....	28
2.2.1 Mecanismos de activación del plasma frío	29
2.3 Almidón	31
2.3.1 Estructura del almidón	32
2.3.2 Cristalinidad del almidón.....	34
2.3.3 Aplicaciones en la industria	36
2.4 Materiales compuestos	37
2.4.1 Tipos de refuerzos.....	38
2.4.2 Fibras naturales	40
2.4.3 Matriz biopolimérica con fibras.....	41
2.5 Fuentes no convencionales	42
2.5.1 Desechos agroindustriales.....	43
2.5.2 Cáscara de cacahuete	43
Capitulo III. Metodología	45
3.1 Fases metodológicas	45
3.2 Materiales	45
3.3 Molienda de la cáscara de cacahuete	46
3.4 Modificación de las partículas de cáscara de cacahuete.....	46

3.5	Preparación de las películas base almidón/cáscara de cacahuete	46
3.6	Solubilidad en agua	48
3.7	Microscopía óptica	48
3.8	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	48
3.9	Espectroscopia Infrarroja por Transforma de Fourier (FTIR)	48
3.10	Análisis Termogravimétrico (TGA)	49
3.11	Ángulo de contacto al agua	49
3.12	Permeabilidad al vapor de agua.....	49
3.13	Isotermas de sorción	50
3.14	Porcentaje de solubilidad en agua	50
3.15	Análisis Dinámico Mecánico.....	51
3.16	Propiedades mecánicas	51
Capítulo IV		52
Resultados y discusión.....		52
4.1	Caracterización de las partículas de cáscara de cacahuete	52
4.1.1	Solubilidad en agua	52
4.1.2	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	53
4.1.3	Espectroscopia Infrarroja por Transforma de Fourier (FTIR).....	56
4.1.4	Análisis Termogravimétrico (TGA)	57
4.2	Caracterización de las películas de almidón/cáscara de cacahuete	60
4.2.1	Caracterización estructural	60
4.2.1.1	Microscopía óptica	60
4.2.1.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	61
4.2.1.3	Espectroscopia Infrarroja por Transforma de Fourier (FTIR).....	62
4.2.2	Caracterización térmica	66
4.2.2.1	Análisis Termogravimétrico (TGA)	66
4.1.1	Caracterización física	69
4.1.1.1	Ángulo de contacto con el agua.....	69
4.1.1.2	Permeabilidad al vapor de agua.....	70
4.1.1.3	Isotermas de sorción	72
4.1.1.4	Porcentaje de solubilidad en agua	73

4.1.1.5	Análisis Dinámico Mecánico (DMA).....	75
4.1.1.6	Propiedades mecánicas	78
Capítulo V. Conclusiones		81
Perspectivas.....		83
Bibliografía.....		84

Índice de Figuras.

Figura 1.	Ejemplo de fuentes de obtención de los biopolímeros.....	26
Figura 2.	Gránulos de almidón vista desde un zoom de 1500x en su forma nativ	32
Figura 3.	Estructura de la amilopectina.....	33
Figura 4.	Estructura de la amilosa.	34
Figura 5.	Técnicas acordes la escala estructural del almidón.....	36
Figura 6.	Composición de un material compuesto.	38
Figura 7.	Estructura general de las fibras	41
Figura 8.	Sistema de plasma frío de radiofrecuencia. Adaptado de García-Padilla <i>et al.</i> , 2024.	29
Figura 9.	Mecanismo de acción del plasma frío.....	31
Figura 10.	Fases metodológicas. Fuente: propia.	45
Figura 11.	Esquema de la metodología para la obtención de las partículas de cáscara de cacahuete y películas de almidón/cáscara de cacahuete. Fuente: propia.....	47
Figura 12.	Solubilidad de la cáscara de cacahuete en agua.	53
Figura 13.	Imágenes SEM de cáscara de cacahuete nativas y modificadas con plasma frío de radiofrecuencia.	54
Figura 14.	Composición elementa.....	55
Figura 15.	Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) de la cáscara de cacahuete	57
Figura 16.	Análisis Termogravimétrico (TGA) de la cáscara de cacahuete.....	58
Figura 17.	Derivada de peso de las cáscaras de cacahuete.....	59
Figura 18.	Imágenes de microscopia óptica de películas de almidón conteniendo cáscaras de cacahuete nativas y modificadas con plasma frío de radiofrecuencia.	61
Figura 19.	Micrografías de las películas de almidón conteniendo cáscaras de cacahuete nativas y modificadas con plasma frío de radiofrecuencia.....	62
Figura 20.	a) Espectro de las películas de almidón/cáscara de cacahuete y b) deconvolución en la región 1100 a 995 cm^{-1}	64
Figura 21.	Termograma de las películas de almidón/cáscara de cacahuete nativa y modificada.	67

Figura 22. Termograma de la deriva del peso con respecto a la temperatura de las películas de almidón/cáscara de cacahuate nativa y modificada.	68
Figura 23. Gráfico de ángulo de contacto con respecto al tiempo.	70
Figura 24. Gráfico de permeabilidad de vapor de agua.....	71
Figura 25. Gráfico de isotermas de sorción de las películas.	73
Figura 26. Gráfico del módulo de almacenamiento de las películas de almidón/cáscara de cacahuate nativa y modificada.....	76
Figura 27. Gráfico del módulo de pérdida de las películas de almidón/cáscara de cacahuate nativa y modificada.	77

Índice de Tablas.

Tabla 1. Tipos de refuerzos (fibras).....	39
Tabla 2. Relación de bandas 1047/1022 <i>cm</i> – 1 y 1022/995 <i>cm</i> – 1	65
Tabla 3. Porcentaje de solubilidad de las películas de almidón/cáscara de cacahuate	74
Tabla 4. Resultados de tensión a la ruptura de las películas.....	78
Tabla 5. Resultados de módulo de Young de las películas.....	79
Tabla 6. Resultados del porcentaje de elongación de las películas.	80

Abreviaturas y nomenclatura

PF	Cáscara de cacahuete nativa
PFE	Cáscara de cacahuete con plasma de etileno
PFS	Cáscara de cacahuete con plasma de estireno
PFH	Cáscara de cacahuete con plasma de hexametildisiloxano
WS	Película de almidón ceroso
WSPF	Película de almidón ceroso/cáscara de cacahuete nativa
WSPFE	Película de almidón ceroso/cáscara de cacahuete con plasma de etileno
WSPFS	Película de almidón ceroso/cáscara de cacahuete con plasma de estireno
WSPFH	Película de almidón ceroso/cáscara de cacahuete con plasma de hexametildisiloxano
HMDSO	Hexametildisiloxano
OH	Hidroxilos
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
SEM-EDX	Microscopía Electrónica de Barrido-Espectroscopía de Rayos X Dispersos en Energía
TGA	Análisis termogravimétrico
DTG	Derivada termogravimétrica
Q	Pérdida de peso de la celda (Permeabilidad al vapor de agua)
A	Área de transferencia (Permeabilidad al vapor de agua)
t	Tiempo (Permeabilidad al vapor de agua)
P	Gradiente de presión de vapor de agua (Permeabilidad al vapor de agua)
LiCl	Cloruro de Litio
MgCl	Cloruro de Magnesio
K₂CO₃	Carbonato de potasio
NaBr	Bromuro de Sodio
BaCl₂	Cloruro de Bario
Ts	Tensión a la ruptura

%E	Porcentaje de elongación
YM	Módulo de Young
CH3	Metil
T_{max}	Temperatura máxima
DMA	Análisis Dinámico Mecánico
E'	Módulo de almacenamiento
E''	Módulo de pérdida

Resumen

En este estudio se describe el efecto de la modificación física mediante plasma frío sobre las propiedades de la cáscara de cacahuete. la cual se realizó mediante tres monómeros hidrófobos distintos (etileno, estireno, HMDSO) ambos tratamientos fueron sometidos al mismo tiempo de residencia y potencia en el reactor. Con la finalidad de evaluar el grado de transformación de la fibra de cacahuete por los monómeros, conocer su morfología, estabilidad térmica y sus grupos, se realizó caracterizaciones mediante FTIR, SEM-EDX, TGA y solubilidad en agua. Posteriormente, se realizaron soluciones filmogénicas en donde se añadió la cáscara nativa y modificada a una matriz polimérica de almidón de maíz ceroso, en donde se estudió la interacción interfacial de la matriz-refuerzo, además de las propiedades estructurales, de barrera al agua y mecánicas. Al añadir las partículas modificadas, se observó mediante TGA que las películas compuestas fueron más termoestables debido a la buena interacción matriz-refuerzo debido a una reducción de los grupos hidroxilos, los cuales son sensibles a la temperatura, otra técnica que ayudó a corroborar la buena interacción entre la matriz-refuerzo fue la deconvolución mediante FTIR, además en SEM se observó una sola interfase en las películas reforzadas, en menor o mayor grado se observó esta interfase debido al grado de recubrimiento efectuado por modificación de plasma frío. Al someter las películas a las pruebas de barrera al agua los resultados, no solo no dio a conocer el nivel de hidrofobicidad que confirieron los monómeros a las partículas logrando reducir la hidrofiliidad de la matriz polimérica y del plastificante, además de generar un medio tortuoso el cual impidió el difusión y adsorción de las moléculas de agua a través de las películas. No obstante, el reforzamiento también se hizo presente en las propiedades mecánicas, por la alta interacción amilopectina-refuerzo formando enlaces covalentes en la película compuesta dando mayor rigidez a momento de ser sometida a una deformación.

Palabras clave: plasma frío, cáscara de cacahuete, hidrofobicidad, matriz polimérica, propiedades estructurales, de barrera al agua, propiedades mecánicas.

Introducción

En la actualidad la excesiva contaminación por polímeros sintéticos ha motivado el diseño de materiales provenientes de fuentes sostenibles y naturales, lo que conlleva un menor impacto ambiental, pero garantizando un óptimo desempeño de acuerdo con el uso que se le vaya a dar. Es por ello, que diversas investigaciones se han centrado en buscar alternativas, como lo son los biopolímeros a partir de recursos renovables como lo pueden ser las fuentes botánicas, significando también una mayor biodegradabilidad y por ende menor tiempo de degradación en comparación de aquellos derivados del petróleo.

Dentro de los polímeros que provienen de fuentes naturales, destacan la celulosa, quitosano y almidón, por mencionar algunos. Sin embargo, su utilización se ha visto frenada debido a sus propiedades intrínsecas, las cuales no logran cumplir los requerimientos físicos o mecánicos para ser procesados a escala industrial, y por lo tanto poder sustituir total o parcialmente a los polímeros sintéticos. Teniendo en cuenta esto, una alternativa es la integración de reforzadores de estructura como fibras, nanocompuestos, o incluso modificaciones con agentes químicos, con el fin de mejorar las propiedades mecánicas y de barrera. Incluso este tipo de refuerzos pueden ser obtenidos a partir de la revalorización de residuos agrícolas y subproductos industriales, tal es el caso de la cáscara de cacahuete, un subproducto abundante, el cual, es un material lignocelulósico que posee una estructura rica en celulosa, hemicelulosa y lignina, componentes que confieren propiedades mecánicas y químicas valiosas, sin embargo, no son suficientes para que pueda ser utilizada directamente lo que lleva a esta investigación a centrarse en proponer y estudiar, una modificación “verde”, utilizando plasma frío, la cual ha emergido como una tecnología innovadora y efectiva para provocar de manera controlada, cambios específicos a nivel estructural, además de ser un proceso, que no genera residuos.

De manera particular, este trabajo se enfoca en el desarrollo de películas poliméricas reforzadas con fibras naturales a partir de la cáscara de cacahuete, para evaluar la viabilidad y el rendimiento de estos materiales reforzados, para lo cual se analizaron sus propiedades estructurales, térmicas, mecánicas y físicas. Los resultados permitieron comprender la

interacción interfacial matriz-fibra, así como conocer la contribución, la resistencia mecánica, la estabilidad térmica y la funcionalidad general de las películas biopoliméricas.

Capítulo I. Generalidades

1.1 Antecedentes

A continuación, se presentan algunos trabajos relacionados, desde la transformación de residuos agroindustriales para obtener compuestos de valor agregado hasta su incorporación en diferentes matrices como reforzadores de estructura.

Machado, *et al.* (2020) estudiaron sobre los efectos de la adición de un residuo agroindustrial (piel de maní) a espumas basadas en almidón de yuca, desarrolladas mediante un proceso de termo prensado. Para este propósito, se compararon espumas compuestas por almidón de yuca (espumas CS) y espumas de almidón de yuca con un 24% (p/p) de cáscara de cacahuete (espumas CS/PS) en cuanto a sus estructuras químicas, propiedades térmicas, morfológicas y mecánicas, se realizaron isotermas de adsorción de humedad, ángulo de contacto y biodegradación. Donde los resultados del análisis mecánico dinámico (DMA) mostraron que la adición de cáscara de cacahuete produjo una reducción en la rigidez debido al aumento de la movilidad de las cadenas de almidón. Las espumas CS/PS presentaron una disminución en el módulo de almacenamiento y las temperaturas de transición vítrea, como se observó en el DMA. La adición de piel de maní no influyó en la tensión de tracción ni en el módulo de Young, pero redujo la deformación en tracción de las espumas. El ángulo de contacto con el agua de las espumas CS/PS fue mayor que el de las espumas CS, y como resultado, las espumas CS/PS fueron menos hidrofílicas que las espumas CS, lo que amplía la aplicación de estos materiales.

Por otra parte, Sifuentes-Nieves, *et al.* (2019) estudiaron el efecto del contenido de amilosa y el tratamiento con plasma frío en las propiedades de las películas de almidón. Las películas de almidón normal (30%) y de alta amilosa (50 y 70%) fueron sometidas a un tratamiento con plasma frío de hexametildisiloxano (HMDSO). Se evaluaron las propiedades morfológicas, estructurales, mecánicas y de barrera de las películas. La cantidad de gránulos de almidón remanentes (RSG) en las películas dependió del contenido de amilosa y del grado de gelatinización del almidón. Este comportamiento se corroboró en las películas de almidón con 50% de amilosa, donde la pérdida de RSG resultó en malas propiedades de barrera y alta

hidrofilicidad. Además, el tratamiento con plasma frío de HMDSO incorporó grupos metilo, mejorando las propiedades hidrofóbicas y favoreciendo el ordenamiento helicoidal de los componentes del almidón, lo que resultó en una interacción limitada entre el agua y la película. Asimismo, el efecto simultáneo del recubrimiento con HMDSO y el ordenamiento de las estructuras reforzó la superficie de las películas, mejorando las propiedades mecánicas.

La investigación realizada por Gupta, H., *et al.* (2022) preparó una nueva película biocompuesta a partir de celulosa carboximetilada (CMC) de fibra de coco (CC) y cáscara de cacahuete (GS) combinada con almidón y CMC comercial. Se investigaron las propiedades físicas, mecánicas y microestructurales de las películas resultantes. La fibra de coco (CC) y la cáscara de cacahuete (GS) son residuos agrícolas (biomasa lignocelulósica) compuestos de celulosa, que puede convertirse en celulosa carboximetilada mediante mercerización seguida del proceso de eterificación. Posteriormente, esta CMC se transforma en una película biocompuesta que puede sustituir a las películas plásticas. El glicerol, utilizado como plastificante, confiere flexibilidad a la película, mientras que el aceite de oliva mejora las propiedades de barrera al agua. La flexibilidad y la capacidad de extensión de la película generalmente mejoran con la adición de glicerol. La caracterización de la celulosa carboximetilada se realizó mediante análisis de XRD, espectros FTIR y SEM. La solubilidad en agua, el contenido de humedad y la opacidad de la película mejoran con un mayor grado de sustitución (DS). Los resultados de XRD, FTIR y SEM demuestran que la CMC fue sintetizada con éxito a partir de fibra de coco y cáscara de cacahuete.

Por otra parte, Agyei-Tuffour, *et al.* (2021) observó potencial de los materiales de embalaje biodegradables a partir de almidón de yuca termoplástico (TPS) reforzado con cáscara de arroz, fibras de celulosa (RHCF) y partículas de caolín (KP) utilizando el método de fundición en solución. Esto implicó la mezcla de TPS y RHCF / KP en un plastificante de ~ 4 ml de glicerol y ~ 45 ml de agua destilada a 125 ° C y se agitó a 60 rpm hasta que se formó un gel. El gel se moldeó en láminas y especímenes de tracción en forma de hueso y se dejó secar durante 5 días y se caracterizó. Los resultados muestran una estructura semicristalina para TPS con un aumento de ~36% en la cristalinidad después del refuerzo. El estiramiento del enlace O-H y los enlaces de flexión C-H debidos a las reacciones de almidón-glicerol

fueron los grupos funcionales comunes en los biocompuestos TPS-RHCF, y los enlaces Si-O-C fueron características de la fase de sílice en el caolín. La tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR) se redujo a ~34% con refuerzos KP de ~238 g/m.día a 177 g/m.día y a ~74 g/m.día y ~164% para TPS-RHCF. La fuerza aumentó con hasta un 50% en peso de contenido de caolín; Se registraron ~0,96 MPa de límite elástico y ~2,60 MPa de resistencia máxima a la tracción (UTS). Para los compuestos reforzados con RHCF, el TPS-50 % en peso también mostró altas resistencias de ~0,96 MPa de límite elástico y ~3,50 MPa UTS. El WVTR se redujo a medida que se incrementó el contenido de caolín. Por lo general, de 0 a 30% en peso de la fracción de volumen de caolín, el WVTR se redujo en ~34% a 177 g/m.día para TPS-caolín y en ~164% a ~74 g/m.día en TPS-RHCF.

Este estudio realizado por Blume *et al.* (2024) reportaron películas biodegradables compuestas de almidón de maíz y nano cristales de celulosa (CNC) para aplicaciones de envasado de alimentos. Las películas se desarrollaron utilizando CNC al 5% (p/p) y tres plastificantes diferentes (glicerol, sorbitol, polietilenglicol (PEG)), cuyo contenido se basó en la masa seca del almidón. Los CNC se obtuvieron mediante molienda ultrafina de una suspensión que contenía 5 % en peso de celulosa microcristalina. Después de producir las películas de almidón por fundición, se sometieron a pruebas de espesor, microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis de ángulo de contacto y resistencia a la tracción, difracción de rayos X (XRD), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido. Las micrografías mostraron que todas las películas exhibían superficies sin rugosidad, poros o grietas. Las pruebas térmicas indicaron que la muestra que contenía 40% (p/p) de glicerol y 5% (p/p) de CNC tenía una temperatura de degradación térmica de 237,7 °C, lo que implica una mayor estabilidad térmica. Las pruebas mecánicas mostraron que, en comparación con la película con 40% (p/p) de glicerol, la película incorporada con glicerol al 50% (p/p) exhibió una menor resistencia a la tracción a la rotura (aproximadamente 3,28 MPa) y una mayor cristalinidad de tipo B. Además, se reveló que las películas de almidón incorporadas con 40% (p/p) de glicerol y 5% (p/p) de CNC tenían propiedades mejoradas al tiempo que conservaban su estructura química. Estos resultados indican que equilibrar los niveles de plastificantes en

nuestras películas a base de almidón de maíz/CNC es crucial para garantizar su rendimiento y estabilidad óptimos como materiales de embalaje.

Aún más, Zeleke *et al.* (2023) utilizó cáscaras de papa para extraer almidón puro, luego se empleó como matriz polimérica para desarrollar películas compuestas a base de almidón. Dado que la paja de arroz es uno de los residuos agroindustriales más abundantes a nivel mundial, se utilizó como refuerzo la celulosa obtenida de la paja de arroz mediante tratamientos químicos. Las películas compuestas a base de almidón se fabricaron utilizando un método simple de fundición en solución. Las nano fibras de celulosa en las películas compuestas estaban en proporciones de peso de 1, 3, 5, 10 y 15. Así, las películas compuestas a base de almidón obtenidas se caracterizaron en términos de transparencia, estructura química, estabilidad térmica, resistencia mecánica y sensibilidad a la humedad. La resistencia a la tracción de las películas compuestas termoplásticas se ve notablemente reforzada por la inclusión de fibras de celulosa como refuerzo. Para la película de almidón limpia, la resistencia a la tracción es de 0,714 MPa y el valor alcanza los 11,12 MPa para la adición de fibra de celulosa al 10% en peso. El aumento de la concentración de celulosa por encima del 10% en peso redujo la resistencia a la tracción. La razón se puede atribuir a la agregación de fibras en la película compuesta, lo que resultó en una mala interacción interfacial entre los rellenos y la matriz elástica. La deformación por fractura de las películas compuestas también se incrementó linealmente hasta un 10% en peso de inclusión de fibras de celulosa. Como revelaron los datos de TGA, la estabilidad térmica de las películas compuestas mejoró significativamente debido al efecto de refuerzo de las fibras de celulosa. La adición de fibras de celulosa de hasta un 10% en peso también mejoró la resistencia a la humedad de las películas de almidón, y la película compuesta con menor retención de agua se obtuvo cuando el contenido de fibra de celulosa del compuesto fue del 10% en peso. Todos los análisis indican que el 10% en peso de fibras de celulosa es la concentración óptima para reforzar las películas termoplásticas a base de almidón para mejores aplicaciones industriales.

Este estudio de Arpitha *et al.* (2022) el objetivo fue fabricar compuestos de fibras de celulosa vetiver reforzadas con almidón de maíz (CS) utilizando el método de fundición en solución.

Para el refuerzo de VCF, la alfa (alfa)-celulosa se sintetizó a partir de las raíces de vetiver y se convirtió posteriormente en nano celulosa mediante la técnica de molienda de bolas. Varias composiciones que comprenden 0, 5, 10, 15 y 20% (en peso) de esta alfa-celulosa se insertaron como refuerzo en la matriz CS disponible comercialmente. Las muestras compuestas fabricadas se sometieron a pruebas de tracción, capacidad de absorción de agua, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y determinación del ángulo de contacto para evaluar las propiedades de la película. El análisis de la cristalinidad y morfología de la falla de los compuestos se capturó utilizando las técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, respectivamente. Los resultados revelan que la incorporación de VCF en el dominio de la matriz CS mejora las propiedades mecánicas de los biocompuestos. Además, la capacidad de absorción de agua disminuyó y el ángulo de contacto aumentó; prediciendo así la aplicación potencial del compuesto como material ligero de envasado de alimentos.

Gupta *et al.* (2024) investigó, la influencia de varias potencias de plasma de 80 W y 120 W durante 30 min en las características mecánicas y superficiales de las fibras de sisal unidireccionales tratadas con plasma de argón con descarga. El agave sisal es una planta suculenta que forma rosetas y que se cultiva principalmente por sus fibras, que se extraen de las hojas. Las fibras de sisal poseen una baja compacidad, ubicuas y respetuosas con el medio ambiente, aunque suelen presentar problemas como la hidrofiliidad y el rendimiento. Según nuestras observaciones, la modificación del plasma de argón con descarga proporcionó al compuesto epoxi reforzado con fibra de sisal (SFREC) casi un 50,32% significativamente mayor de resistencia al cizallamiento interlaminar, un 48,66% significativamente mayor de resistencia a la flexión, un 48,74% de alargamiento a la rotura y un 30,919% significativamente mayor de resistencia a la tracción en comparación con el laminado epoxi reforzado con fibra de sisal sin tratar. Las características morfológicas generales de las fibras de sisal tratadas con plasma de argón con descarga de brillo frío se compararon con las fibras de sisal no tratadas mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y difracción de rayos X (XRD), revelando una mejora en la estructura de la superficie de la fibra. En particular, el FTIR reveló la influencia de la oxidación de los constituyentes

básicos de la fibra de sisal y/o una reducción de los grupos fenólicos y secundarios del alcohol, lo que conduce a la hidrofobicidad después de la modificación de la superficie. Además, el análisis XRD revela que la alteración del Ar del plasma con descarga de brillo frío aumentó el tamaño y la cristalinidad del cristalito al erradicar algunos elementos indeseables de la fibra de sisal y reorganizar las zonas cristalinas. Por lo tanto, las fibras de sisal bien podrían explotarse para aplicaciones industriales después de ser tratadas en la superficie para lograr el objetivo de fomentar recursos naturales biodegradables autosuficientes.

1.2 Planteamiento del problema

La preocupación creciente por el agotamiento de los recursos no renovables ha suscitado un interés cada vez mayor en la búsqueda de alternativas sostenibles y renovables en diversas industrias. En este contexto, la cáscara de cacahuete, un subproducto abundante de la industria alimentaria ha recibido atención debido a su potencial para ser aprovechado en la fabricación de biomateriales. Aunque este material lignocelulósico posee propiedades valiosas por ser un material fibroso, su aprovechamiento aún no se ha abordado de manera inmediata en la industria, principalmente debido a la falta de ciertas propiedades físicas y mecánicas, sin embargo, podría ser utilizado como refuerzo en una matriz polimérica.

Uno de los principales desafíos en el diseño y obtención de este tipo de sistemas, es la falta de compatibilidad entre el refuerzo y la matriz, específicamente en la adhesión interfacial lo que provoca propiedades deficientes, y por ende se vuelve necesario someter los componentes a procesos de modificación estructural para contrarrestar esta limitante.

1.3 Justificación

Actualmente la preocupación por la sostenibilidad y la reducción del impacto ambiental impulsa el desarrollo y estudio de alternativas a los materiales sintéticos derivados del petróleo. La cáscara de cacahuete, un subproducto agrícola abundante y renovable, ofrece una opción viable para el desarrollo de biomateriales sostenibles. Por lo tanto, se ha explorado la posibilidad de emplearlas como refuerzo en una matriz polimérica, esta estrategia implica combinar las partículas de cáscara de cacahuete con una matriz polimérica como el almidón, a través de procesos de modificación para asegurar la correcta de la adherencia de las partículas de la cáscara de cacahuete.

Entre las de técnicas de modificación verde para la adaptación o modificación de la estructura, se encuentra el plasma frío de radio frecuencia, técnica que permite modificar la superficie de las partículas de cáscara de cacahuete para mejorar su adhesión y compatibilidad con la matriz polimérica de almidón.

1.4 Objetivo general

Estudiar el efecto del plasma frío sobre las propiedades de la cáscara de cacahuate y su aplicación en películas base almidón ceroso.

1.4.1 Objetivos particulares

- Analizar el efecto de diferentes monómeros (etileno, estireno y hexametildisiloxano) sobre partículas de cáscara de cacahuate.
- Determinar las propiedades morfoestructurales de la cáscara de cacahuate modificadas con plasma frío de radio frecuencia.
- Estudiar la interacción entre las partículas de cáscara de cacahuate modificadas con las cadenas de amilopectina/amilosa del almidón.
- Evaluar las propiedades estructurales, mecánicas y de barrera de las películas de almidón reforzadas.

1.5 Hipótesis

La modificación por plasma frío de las partículas de la cáscara de cacahuate permite mejorar la adherencia interfacial con una matriz de almidón, obteniendo así materiales con propiedades estructurales y mecánicas incrementadas.

Capítulo II. Marco teórico

2.1 Biopolímeros

Los biopolímeros son un tipo de polímeros que son sintetizados por organismos vivos. El origen del término "biopolímero" se remonta a los términos griegos "bio" y "polímero", que juntos simbolizan el mundo natural y los organismos vivos (Baranwal *et al.*, 2022). El término "biopolímeros" puede referirse a polímeros naturales, definidos como cualquier polímero que se encuentre naturalmente en el medio ambiente (como la celulosa o el almidón) o polímeros de base biológica, producidos artificialmente a partir de recursos naturales. Son largas cadenas de biomoléculas compuestas por unidades monoméricas que se repiten en forma de cadena y unidas entre sí por enlaces covalentes. Algunos ejemplos de biopolímeros son los aminoácidos, azúcares o nucleótidos como unidades monoméricas, como la quitina, el almidón, la celulosa, los péptidos, las proteínas, el ADN y el ARN. Los seres vivos pueden producir una variedad alucinante de polímeros, que se pueden clasificar de la siguiente manera: polisacáridos como el almidón, la celulosa y el quitosano; poli aminoácidos y proteínas; Poliésteres orgánicos como los ácidos poli (hidroxialcanoicos). Se ha revelado que los biopolímeros son biocompatibles y biodegradables, lo que los hace útiles en diversas aplicaciones (Singh *et al.*, 2023).

2.1.1 Características

Los biopolímeros se caracterizan por su naturaleza renovables, debido a estos se derivan de recursos naturales, como las plantas o microorganismos (Thomas *et al.*, 2023), otra característica es biodegradabilidad, al provenir de fuentes renovables estos también pueden ser descompuestos naturalmente mediante microorganismos o enzimas (Singh *et al.*, 2023), además de la biodegradabilidad, los biopolímeros ha despertado el interés de los investigadores debido a su funcionalidad, debido a que poseen una variedad de grupos funcionales que pueden modificarse química como físicamente para aplicaciones específicas (Udayakumar *et al.*, 2021), y por lo consiguiente esto lo torna en un material

versátil y de fácil acceso, debido a su origen renovable y abundante, es por ello, que se posicionan como una alternativa de los polímeros sintéticos (Thomas *et al.*, 2023).

2.1.2 Fuentes

Los biopolímeros representan una categoría de materiales de gran interés para la investigación, debido a su naturaleza renovable y en muchos casos por su biodegradabilidad. Estos pueden obtenerse a partir de una amplia gama y diversas fuentes naturales, estas incluyen de manera prominente, plantas donde se extraen biopolímeros como el almidón, la celulosa y la lignina; algas, que proveen polisacáridos como el agar y el alginato; animales, que proveen colágeno y ácido hialurónico; hongos, que proveen quitosano y escleroglucano; y diversidad de bacterias que proveen dextrano y goma xantana (Figura 1) (Dimri *et al.*, 2023).

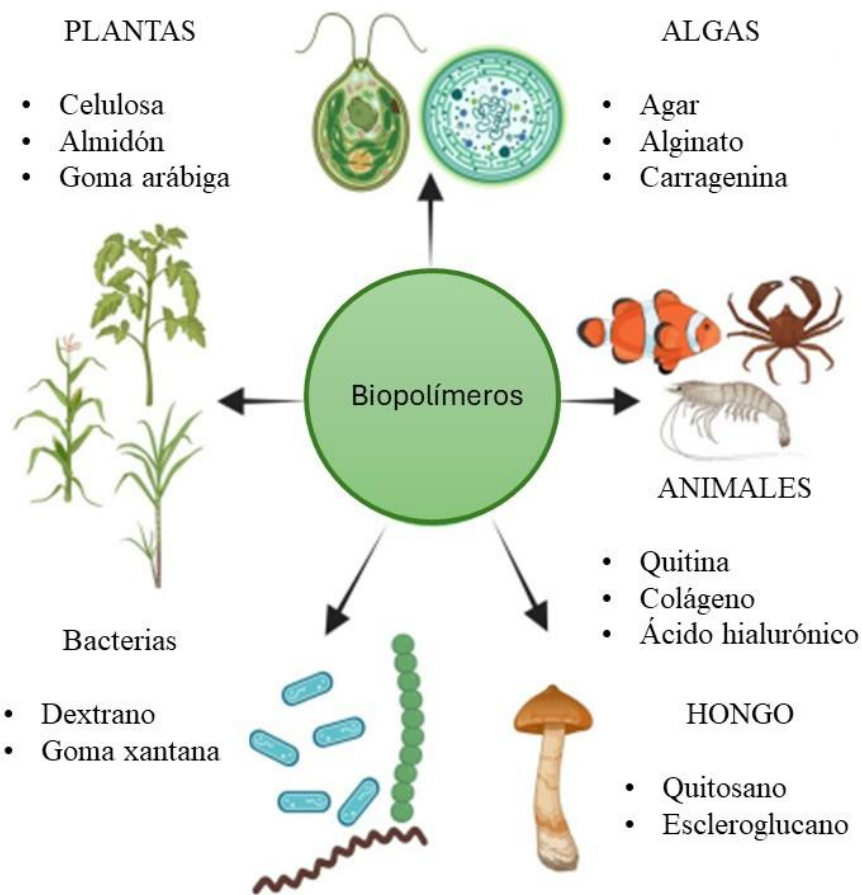


Figura 1. Ejemplo de fuentes de obtención de los biopolímeros. Modificado de Dimri *et al.*, (2023)

2.1.3 Métodos de modificación de biopolímeros

La modificación de polímeros naturales constituye un campo clave en el desarrollo de materiales compuestos avanzados, ya que permite optimizar las propiedades de los biopolímeros para diversas aplicaciones industriales. Los biopolímeros, tales como la celulosa, el almidón, el quitosano, entre otros. Son especialmente atractivos por su biodegradabilidad, bajo costo, y sostenibilidad. Sin embargo, presentan limitaciones significativas, como su alta sensibilidad a la humedad, baja estabilidad térmica y propiedades mecánicas limitadas. Para superar estas desventajas y expandir su aplicabilidad, se emplean varios métodos de modificación que mejoran su rendimiento y funcionalidad en matrices poliméricas (Mayilswamy *et al.*, 2022).

-Modificación química: Los tratamientos químicos son fundamentales para alterar la estructura molecular de los polímeros naturales y así mejorar propiedades como la resistencia a la humedad, a los productos químicos y la durabilidad. Entre los enfoques más comunes están la esterificación, transesterificación y graft-polimerización, que introducen nuevos grupos funcionales en las cadenas poliméricas, mejorando la interacción con las matrices poliméricas. Otro proceso ampliamente utilizado es el tratamiento con agentes de acoplamiento, como los silanos, que crean enlaces covalentes entre las fibras y las matrices, fortaleciendo la adherencia entre ambas fases. Además, el tratamiento con hidróxido de sodio (NaOH) o ácidos sirve para modificar la superficie de las fibras, eliminando impurezas como la lignina y aumentando su rugosidad superficial, lo que incrementa la adherencia a la matriz polimérica. Estos métodos son particularmente eficaces para mejorar la integración de fibras naturales como el sisal o el cáñamo con matrices termoplásticas o termoestables (Cruz *et al.*, 2016).

-Modificación física: La modificación física de las fibras naturales implica tratamientos que alteran su estructura sin cambiar su composición química. Estos tratamientos incluyen la extrusión y el tratamiento térmico, que aplican altas temperaturas para modificar las propiedades de las fibras, aumentando su compatibilidad con las matrices poliméricas y mejorando la flexibilidad y la conformabilidad de las fibras. Otro enfoque es el uso de

radiación ultravioleta (UV) y irradiación de electrones, que permiten modificar la superficie de las fibras y mejorar la interacción entre las fibras y la matriz, promoviendo la formación de enlaces más fuertes y aumentando la estabilidad del compuesto resultante. (Tanasă *et al.*, 2022)

2.2 Plasma frío

El plasma es comúnmente denominado “el cuarto estado de la materia”, ya que no se caracteriza como una sustancia en estado sólido, líquido o gas. Su definición corresponde a un gas parcialmente ionizado que contiene iones, electrones, varias especies neutras y fotones en muchos niveles diferentes de excitación. Sin embargo, algunos investigadores han desarrollado una definición más precisa del plasma, definiéndolo como “un gas cuasi neutro de partículas cargadas y neutras caracterizado por un comportamiento colectivo”(Varilla *et al.*, 2020).

Los plasmas corresponden a un medio químicamente activo y se crea aplicando energía a un gas para reorganizar la estructura electrónica de sus átomos y moléculas, para producir especies e iones excitados. Esta energía aplicada puede ser térmica o de alto voltaje o de radiaciones electromagnéticas (Tendero *et al.*, 2022). Los plasmas dependiendo de la forma en que sean activados y de la potencia de trabajo, se pueden clasificar como plasmas en equilibrio y en desequilibrio de acuerdo con la temperatura relativa de sus electrones, iones y especies neutras (Laroque *et al.*, 2022).

Los plasmas en equilibrio se conocen como térmicos o “calientes”, ya que las temperaturas de las especies neutras, los iones y los electrones presentan aproximadamente del mismo orden manteniendo un equilibrio térmico. Los plasmas en desequilibrio se conocen como plasmas no térmicos o “fríos”, ya que las temperaturas de las diferentes partículas varían entre sí. Los plasmas fríos son gases ionizados, que pueden generarse a presiones bajas y atmosféricas. Por lo general, se excitan y mantienen eléctricamente aplicando energía de radiofrecuencia (RF), energía de microondas (MW), corriente alterna (CA) y corriente continua (CC) (Laroque *et al.*, 2022).

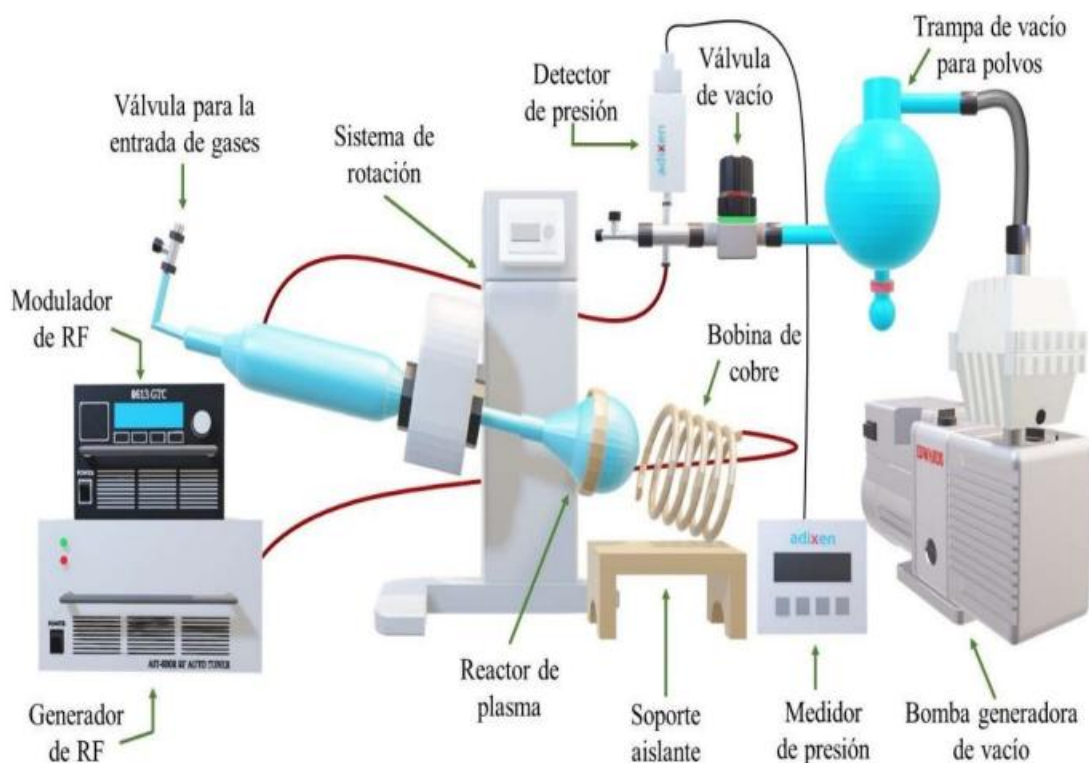


Figura 2. Sistema de plasma frío de radiofrecuencia. Adaptado de García-Padilla et al., 2024.

2.2.1 Mecanismos de activación del plasma frío

La interacción entre el plasma y una superficie puede clasificarse en dos categorías principales. La primera ocurre cuando el plasma se produce a partir de gases que no polimerizan, como N_2 , O_2 , Ar, aire o NH_3 . En este caso, los efectos principales incluyen la limpieza, el grabado, la reticulación o la generación de nuevos grupos funcionales y radicales en la superficie, esto se debe a la acción de las partículas reactivas del plasma, que incrementan la hidrofiliidad de la superficie gracias a la incorporación de estos nuevos grupos funcionales o radicales. Por otro lado, cuando los gases del plasma son monómeros polimerizables o precursores (como fluorocarbonos, hidrocarburos, compuestos con silicio, etileno o acetileno), estos se transforman en fragmentos reactivos debido al plasma. Al recombinarse, forman un recubrimiento nanométrico hidrofóbico que se deposita sobre la superficie en un único paso, sin requerir procesos adicionales (Klébert *et al.*, 2022).

-Depósito: El plasma se ha utilizado durante mucho tiempo en industrias como la metalurgia y la producción de microchips, semiconductores y plásticos médicos, entre otras. Durante la fabricación, la contaminación orgánica se deposita sobre las superficies en capas de unos pocos nanómetros de espesor. Esta puede dificultar la unión o el procesamiento posterior y se elimina fácilmente con plasma frío. Sin embargo, incluso si el objetivo no es limpiar la superficie, este proceso de limpieza siempre se realiza durante el tratamiento con plasma (Dimitrakellis *et al.*, 2018).

-Erosión: El grabado plasma busca incrementar la rugosidad superficial mediante la remoción selectiva de material de las capas externas, generando como resultado, compuestos volátiles o moléculas de bajo peso molecular que son eliminados de la superficie. Este proceso, de naturaleza no equilibrada, es ampliamente utilizado en el campo de la microelectrónica. Aunque estos tratamientos muestran eficacia prolongada, los grupos funcionales creados suelen ser transitorios, observándose con frecuencia una restauración parcial o total de la hidrofobicidad. Este fenómeno podría atribuirse a la reorientación termodinámica de los grupos polares, que migran desde la superficie hacia el interior del material. Por esta razón, el plasma actúa únicamente como etapa inicial, siendo necesario un posterior injerto químico para lograr modificaciones superficiales permanentes. Cabe destacar que la activación por plasma permite iniciar reacciones de injerto sin necesidad de catalizadores o disolventes adicionales (Bormashenko *et al.*, 2013).

-Entrecruzamiento: Cuando el plasma se genera mediante gases nobles, produce radicales activos en la superficie al romper los enlaces C-H. La recombinación de estos radicales conduce a la formación de dobles enlaces o la reticulación de las cadenas moleculares. Los radicales y los dobles enlaces desempeñan un papel importante en el anclaje de las moléculas para su injerto. La reticulación a veces es simplemente una reacción secundaria no deseada, pero hay casos en los que el objetivo es específicamente crear una superficie reticulada (Bertóti *et al.*, 2007).

Funcionalización: Las descargas no térmicas a baja presión se suelen aplicar para la funcionalización de superficies de polímeros. El aire, el O₂, el N₂ o NH₃ pueden generar

grupos funcionales que contienen O, N, H y F ($\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, etc.) en la superficie. Los grupos resultantes pueden producir propiedades hidrofóbicas o hidrofílicas, o promover la unión posterior de moléculas para establecer las propiedades deseadas (Alanis *et al.*, 2019).

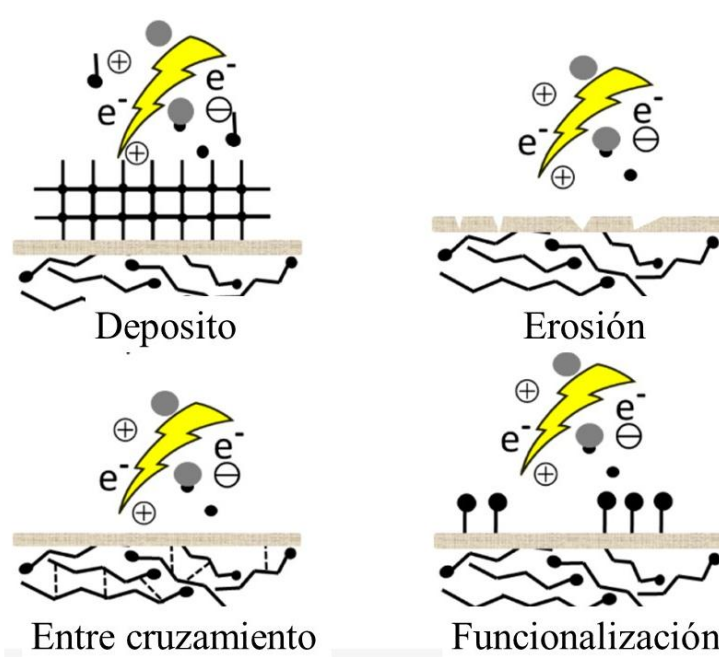


Figura 3. Mecanismo de acción del plasma frío. Adaptado de Klébert *et al* (2022)

2.3 Almidón

El almidón es el segundo biopolímero más abundante de la naturaleza después de la celulosa. Este se encuentra presente en la mayoría de los alimentos que ingerimos diariamente, entre los que se incluyen los cereales (maíz, arroz y trigo), tubérculos (papa y camote), legumbres (frijoles y guisantes), y raíces, tales como la yuca. Dada su biodegradabilidad, abundancia y propiedades formadoras de película, resulta en una materia prima interesante para la elaboración de materiales bio basados, cuyas propiedades se encuentran determinadas por la composición química y estructural del almidón (Molina *et al.*, 2019).

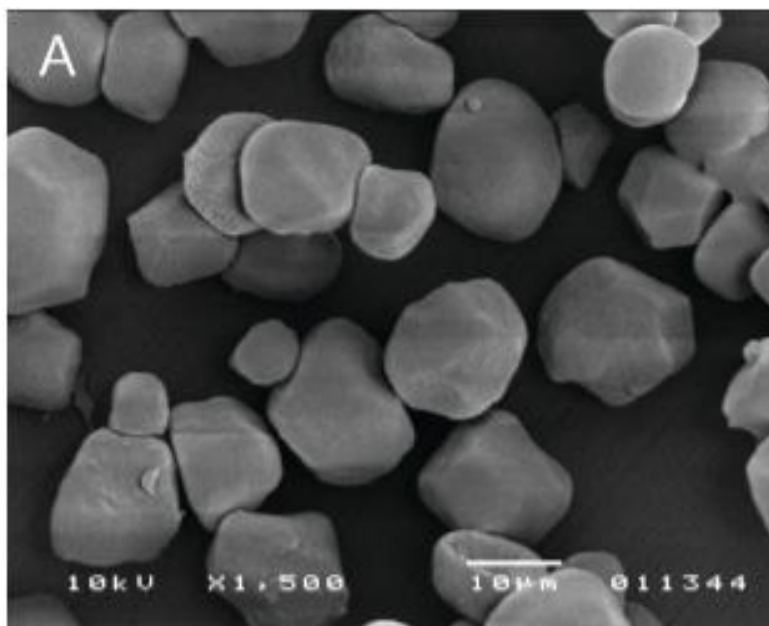


Figura 4. Gránulos de almidón vista desde un zoom de 1500x en su forma nativa tomado de *Szymanowska-Powalowska et al. (2012)*

En su estado nativo, el almidón está compuesto por dos polisacáridos principales: amilosa y amilopectina. La amilosa es una cadena lineal de moléculas de glucosa unidas por enlaces $\alpha(1\leftrightarrow4)$, mientras que la amilopectina presenta una estructura ramificada con enlaces $\alpha(1\leftrightarrow6)$. Esta composición determina las propiedades fisicoquímicas del almidón, como su capacidad de gelatinización, retrogradación y formación de película. Por ejemplo, los almidones con alto contenido de amilosa tienden a formar películas más rígidas y menos permeables al agua, mientras que aquellos con mayor proporción de amilopectina producen materiales más flexibles y elásticos (Molina *et al.*, 2019).

2.3.1 Estructura del almidón

El almidón se presenta en forma de gránulos y está constituido por dos polisacáridos principales: la amilosa y la amilopectina. Estos componentes son responsables de sus propiedades funcionales y características, las cuales pueden variar según la fuente botánica. Según el contenido de amilosa, el almidón se clasifica como ceroso, con menos del 10% de amilosa; almidón normal, con un rango de amilosa entre el 18 y el 20%; y almidón alto en

amilosa, con proporciones que oscilan entre el 45 y el 85% de amilosa. Además, el almidón contiene pequeñas cantidades de compuestos secundarios como proteínas, lípidos, fosfolípidos y cenizas, cuya proporción varía dependiendo tanto de la fuente botánica como del método de extracción y purificación empleado(Kou *et al.*, 2022).

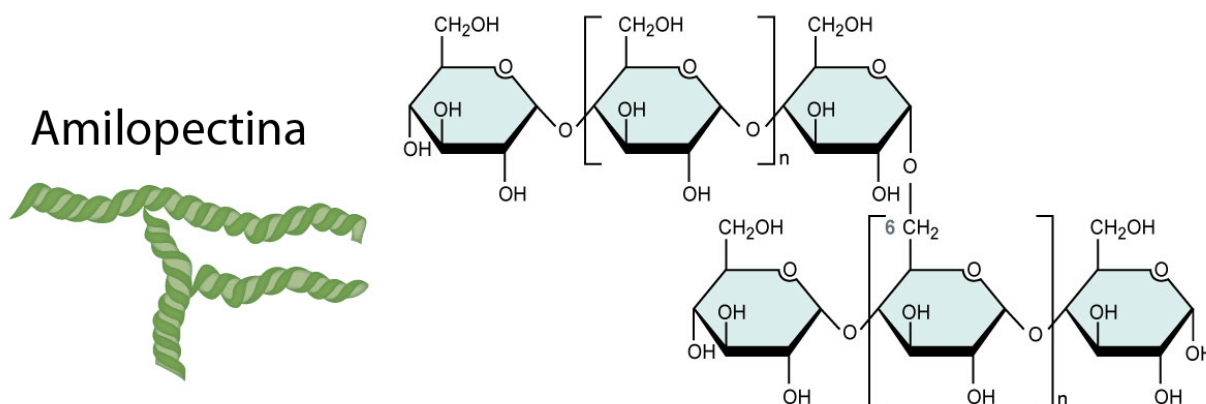


Figura 5. Estructura de la amilopectina

La amilopectina es un polisacárido complejo y altamente ramificado compuesto por cadenas cortas de glucosa unidas por enlaces α ($1\leftrightarrow 4$) y ramificaciones conectadas mediante enlaces α ($1\leftrightarrow 6$). Este compuesto tiene un peso molecular elevado y forma estructuras tridimensionales conocidas como racimos, las cuales están constituidas por dobles hélices que se entrelazan y estabilizan mutuamente. Estas configuraciones estructurales son fundamentales para las propiedades físicas y funcionales del almidón, como su capacidad de gelatinización y retrogradación.

Dentro de los gránulos de almidón, las cadenas de amilopectina se agrupan y se organizan en diferentes niveles jerárquicos de complejidad. Estas cadenas se clasifican según su longitud, que puede variar desde unos pocos residuos de glucosa hasta cadenas más extensas, y también en función de su localización específica dentro de los gránulos. Por ejemplo, las cadenas cortas suelen encontrarse en las regiones externas, mientras que las cadenas más largas contribuyen a la estructura interna del gránulo. Esta organización espacial desempeña un papel clave en las propiedades de los gránulos de almidón y en su comportamiento durante procesos como el calentamiento, la hidrólisis enzimática y la interacción con otros compuestos(Cruz-Tirado *et al.*, 2019).

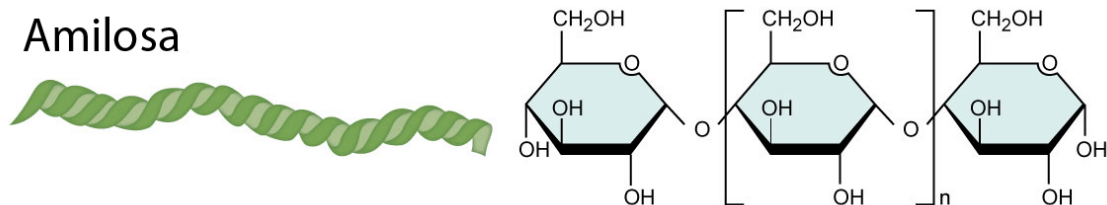


Figura 6. Estructura de la amilosa.

La amilosa es un polisacárido lineal formado por unidades repetitivas de glucosa, con cadenas que contienen entre 200 y 700 moléculas de este monómero. Estas unidades están enlazadas mediante enlaces glucosídicos α -1,4-D-glucopiranosos, lo que le confiere una estructura principalmente lineal. Sin embargo, también presenta algunas ramificaciones menores formadas por enlaces α -1,6, aunque estas son escasas en comparación con la estructura general. Este polisacárido tiene un peso molecular que varía entre 1×10^5 y 1×10^6 g/mol, dependiendo de la fuente botánica y las condiciones de extracción, y un grado de polimerización (DPn) que fluctúa entre 324 y 4920.

Dentro de los gránulos de almidón, la amilosa desempeña un papel crucial, ya que es responsable de las regiones amorfas que contribuyen a las propiedades mecánicas y funcionales del almidón. Estas regiones son esenciales para determinar cómo el almidón se comporta durante procesos como la gelatinización y la retrogradación. La proporción de amilosa en el almidón también influye en su capacidad para formar pastas y geles (Barison *et al.*, 2022).

2.3.2 Cristalinidad del almidón

El almidón se almacena en forma de gránulos semi cristalinos discretos con un tamaño de 1 a 100 μm , y consta de dos componentes principales: amilosa principalmente lineal y amilopectina altamente ramificada (Blazek *et al.*, 2011). Las cadenas de rama de la amilopectina forman dobles hélices y las dobles hélices se organizan en paralelo para formar cristalinidad de tipo A y B (Pérez *et al.*, 2010). La cristalinidad de tipo A y B está formada por las cadenas de ramas cortas de amilopectina con puntos de ramificación cerrados y las

cadenas de ramas largas de amilopectina con puntos de ramificación distantes, respectivamente.

La técnica para poder medir la cristalinidad es la difracción de rayos X (XDR), dependiendo de los patrones que muestren los almidones es como se clasifican, en tipo A, B o C. Los almidones de tipo A y B solo tienen cristalinidad de tipo A y B, respectivamente. En el patrón XRD, el almidón de tipo A tiene dos picos de difracción fuertes a aproximadamente 15° y $23^\circ 2\theta$ y un doblete a alrededor de 17° y $18^\circ 2\theta$, y el almidón de tipo B tiene un pico de difracción más fuerte alrededor de $17^\circ 2\theta$, algunos picos pequeños alrededor de 15° , 22° y $24^\circ 2\theta$, y un pico característico alrededor de $5.6^\circ 2\theta$. Sin embargo, el almidón de tipo C tiene cristalinidad de tipo A y B.

De acuerdo con la proporción de polimorfos de tipo A y B, el almidón de tipo C se puede dividir en tres tipos: C_{Un} -tipo (más cercano al tipo A), C_C -type (tipo C típico) y C_B -type (más cercano al tipo B). Patrón XRD de C_C El almidón de tipo -da singlete a unos 17° y $23^\circ 2\theta$, y algunos picos pequeños alrededor de 5.6° y $15^\circ 2\theta$, el de C_{Un} - y C_B Los almidones de tipo C son similares a los de C_C -, pero hay un pico en el hombro a unos $18^\circ 2\theta$ y un singlete fuerte a $23^\circ 2\theta$ para C_{Un} -tipo almidón, y dos picos de hombro a aproximadamente 22° y $24^\circ 2\theta$ para C_B (Correia *et al.*, 2012, Hanashiro *et al.*, 2004) Los almidones de tipo A se encuentran principalmente en los cultivos de cereales, los almidones de tipo B en los tubérculos de las plantas y algunas semillas de cereales con alto contenido de amilosa, y los almidones de tipo C en las semillas de leguminosas y algunos rizomas (Li *et al.*, 2011; He *et al.*, 2017).

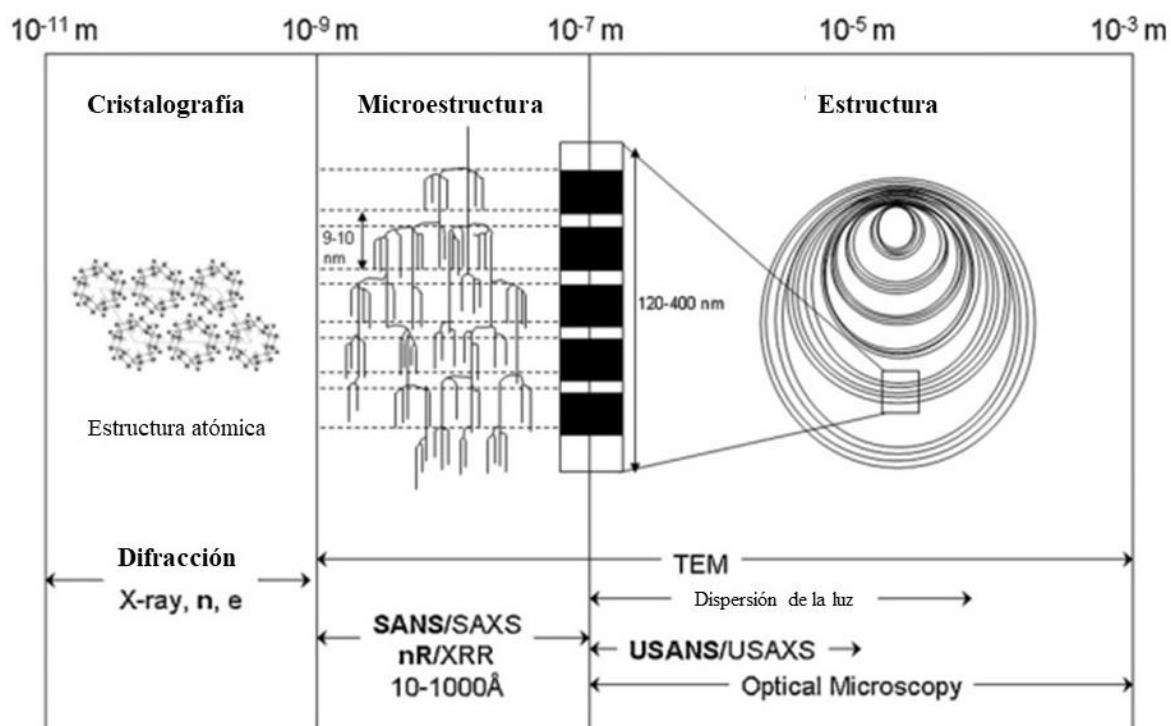


Figura 7. Técnicas acordes la escala estructural del almidón. Adaptado de Blazek *et al.* (2011).

2.3.3 Aplicaciones en la industria

El almidón industrial se utiliza en la fabricación de papel como agente de encolado y aglutinante. El encolado consiste en la incorporación de materiales al papel que actúan como relleno protector o barniz, modificando así sus propiedades de absorción y desgaste (Han *et al.*, 2021). Un agente de encolado reduce la absorción de líquidos del papel seco al restringir la capilaridad de las fibras, logrando superficies de impresión más uniformes, económicas y precisas. Además, el encolado afecta la abrasividad, la capacidad de arrugado, el acabado, la suavidad y la resistencia de la unión superficial, además de disminuir la porosidad y la formación de pelusas. Sin embargo, el uso del almidón nativo en la fabricación de papel está limitado por su insolubilidad en la mayoría de los disolventes a temperatura ambiente, su inestabilidad a los cambios de pH, temperatura y fuerzas de cizallamiento, y sus deficientes propiedades de barrera contra el agua (Dufresne *et al.*, 2010). Los almidones modificados se

utilizan en soluciones de encolado superficial para proporcionar un acabado suave al papel, a la vez que aportan repelencia al agua y resistencia.

En textiles, el encolado es el proceso de aplicar una capa adhesiva protectora sobre la superficie del hilo para reducir la rotura durante el proceso de tejido, fortaleciéndolo y haciéndolo más resistente a la abrasión contra diversas piezas de la máquina (Shen *et al.*, 2021). La adhesión desempeña un papel crucial en el aumento de la resistencia al unir las fibras, reducir la cantidad de pelos adhiriéndolos al cuerpo del hilo y fortalecer la unión entre el cuerpo del hilo y la película de almidón. Sin embargo, la fragilidad del almidón nativo resulta en propiedades de adhesión deficientes (Li, Xu, *et al.*, 2018). Desafortunadamente, los biopolímeros generalmente muestran propiedades inferiores en comparación con los polímeros sintéticos; se emplean métodos de modificación como mezcla, plastificación, incorporación de rellenos y refuerzos para mejorar sus propiedades, generando así un material compuesto (Sanyang *et al.*, 2016).

2.4 Materiales compuestos

Un material compuesto es una mezcla heterogénea de dos o más fases homogéneas que se han unido entre sí, y el material compuesto en sí mismo puede considerarse como "un material homogéneo". Los diferentes tipos de materiales (por lo tanto, diferentes fases) en un compuesto se pueden distinguir fácilmente por la interfaz entre fases. El material que forma la fase principal y continua ($> 50\%$ en volumen, generalmente con una resistencia y rigidez relativamente bajas) en el compuesto se denomina "material de matriz" y el material existente como una fase menor discontinua, dispersa ($< 50\%$ en volumen, generalmente exhibiendo una resistencia y rigidez relativamente altas) en el compuesto se denomina "mejora". Los materiales compuestos pueden poseer una combinación de propiedades de cada uno de los materiales constituyentes (es decir, metales, cerámicas y polímeros) o crear nuevas propiedades y, por lo tanto, exhibir propiedades superiores o únicas, generalmente como materiales ligeros pero fuertes y rígidos. Las propiedades de los materiales compuestos se pueden controlar cambiando la proporción de los materiales constituyentes, sus características y la interfaz (Wang, *et al.*, 2019).

Por ejemplo, varios materiales naturales son compuestos, por ejemplo, la madera es un compuesto de fibras de celulosa y lignina, el hueso está hecho de hidroxiapatita y una mezcla de colágeno. En la era moderna de la nanotecnología, los materiales compuestos hechos de nanotubos de carbono y nanopartículas han atraído mucha atención debido a su amplia variedad de aplicaciones que van desde sensores hasta células solares. La principal ventaja de los materiales compuestos es la flexibilidad del diseño, al elegir una combinación adecuada de materiales constituyentes, se puede obtener un nuevo material para una aplicación en particular (Chinta, *et.al.*,2017).

Otro ejemplo de un material compuesto es la de almidón termo plastificado reforzado mediante fibras ya sean sintéticas o naturales para mejorar sus propiedades. Este refuerzo ayuda al almidón a superar las limitaciones relacionadas con la baja resistencia a la tracción, la deformación severa y la alta higroscopicidad (Pérez-Pacheco *et al.*, 2016). Se han probado diferentes tipos de fibras derivadas de residuos lignocelulósicos como agentes de refuerzo para el almidón, algunos de los cuales se muestran en la Tabla 2. Las fibras naturales son una alternativa atractiva para reforzar matrices de compuestos poliméricos debido a características como baja densidad específica, bajo costo, alta resistencia y sostenibilidad (Jayarathna *et al.*, 2022).

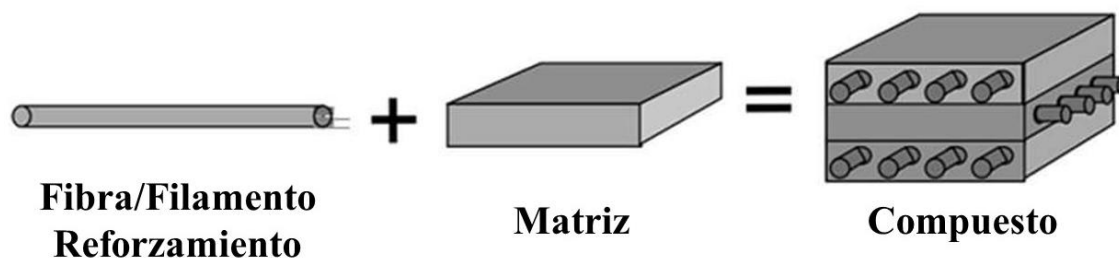


Figura 8. Composición de un material compuesto. Adaptado de Ahmad. H *et.al.* (2023)

2.4.1 Tipos de refuerzos

En la tabla 1, se presenta un listado de los diversos tipos de refuerzos utilizados para mejorar la adherencia de las fibras a una matriz polimérica, fundamentales en la

fabricación de materiales compuestos. Estos refuerzos se clasifican en función de su naturaleza y el método utilizado para mejorar la interacción interfacial entre la fibra y la matriz.

Tabla 1. Tipos de refuerzos (fibras)

Tipo de refuerzo	Ejemplos	Propiedades mejoradas	Aplicaciones	Referencias
Fibras naturales	Lino, cáñamo, yute, sisal, coco, bambú, cáscara de cacahuete	Resistencia a la tracción, módulo de elasticidad	Empaques biodegradables, piezas automotrices, recubrimientos	(Khalid <i>et al.</i> , 2021)
Nanomateriales	Nano celulosa, nanotubos de carbono, grafeno, nanopartículas de sílice	Propiedades mecánicas, térmicas, conductividad eléctrica y térmica	Materiales de alto rendimiento, empaques, electrónica	(Lee <i>et al.</i> , 2014)
Refuerzos minerales	Carbonato de calcio, hidroxiapatita, silicatos (arcillas)	Rigidez, estabilidad térmica, resistencia al desgaste	Implantes óseos, bioplásticos, construcción sostenible	(Gapsari <i>et al.</i> , 2025)
Subproductos agrícolas	Bagazo de caña, cáscara de arroz, polvo de madera, lignina	Propiedades mecánicas, resistencia al fuego	Compuestos sostenibles, aislantes térmicos	(Hajiha <i>et al.</i> , 2015)

Fibras sintéticas biodegradables	Poliácida (PLA), policaprolactona (PLC)	Flexibilidad resistencia al impacto	Envases biodegradables, prótesis médicas	(Shahdan <i>et al.</i> , 2023)
Refuerzos híbridos	Fibras naturales combinadas con nanopartículas	Resistencia mecánica y elasticidad	Biocompuestos avanzados, estructuras	(Lakshmaiya <i>et al.</i> , 2025)

2.4.2 Fibras naturales

Las fibras naturales son materiales obtenidos de fuentes vegetales, animales o minerales que tienen una estructura química y mecánica única que las hace útiles en diversas aplicaciones, como refuerzo en materiales compuestos. Se clasifican principalmente en tres grupos: las fibras basadas en celulosa (de origen vegetal), las fibras proteicas (de origen animal) y las fibras minerales (como el asbesto). Cada tipo de fibra tiene propiedades específicas, lo que determina su uso en diferentes industrias, incluyendo la construcción, la automoción y la fabricación de materiales biodegradables o compuestos (Thapliyal *et al.*, 2023).

Las fibras vegetales son las más comunes, e incluyen especies como el algodón, el lino, el cáñamo, el jute, el sisal y la fibra de coco. Estas fibras están compuestas principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina (Figura 7), con la celulosa siendo el componente más fuerte. La proporción de estos componentes varía según la planta, y su distribución en las paredes celulares influye en las propiedades físicas de la fibra, como la resistencia y la flexibilidad. Por ejemplo, las fibras bastas como el cáñamo y el lino tienen un alto contenido de celulosa y un bajo contenido de lignina, lo que las hace más fuertes y adecuadas para aplicaciones que requieren durabilidad (Thapliyal *et al.*, 2023).

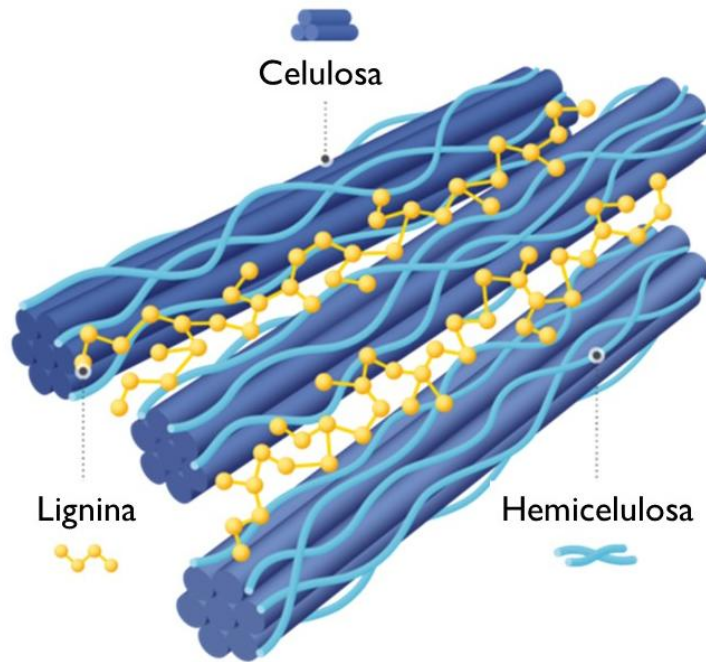


Figura 9. Estructura general de las fibras

Las fibras proteicas, como la lana, la seda y el mohair, están compuestas principalmente por proteínas, lo que les otorga propiedades como la elasticidad y la absorción de humedad. Sin embargo, son menos utilizadas en los compuestos debido a su mayor costo y menor resistencia a la degradación. Las fibras minerales, como el asbesto, también se clasifican en este grupo, aunque su uso ha disminuido debido a preocupaciones de salud.

2.4.3 Matriz biopolimérica con fibras

La matriz biopolimérica es un material compuesto por dos o más materiales constituyentes distintos (uno de ellos de origen natural) que se combinan para producir un nuevo material con un rendimiento mejorado sobre los materiales constituyentes individuales. Los materiales constituyentes son la matriz y el componente de refuerzo. El componente de refuerzo es el principal elemento portador de carga, que puede ser en forma de fibras, partículas y escamas, la matriz biopolimérica sirve para unir los componentes de refuerzo y

proporcionar un mejor soporte mecánico. El biopolímero es reforzado con fibra natural, la cual otorga mayor resistencia al biopolímero (Rudin *et al.*, 2013), por lo que son comúnmente añadidas para mejorar las propiedades mecánicas de los materiales. Este tipo de refuerzo es especialmente relevante en la fabricación de materiales sostenibles, dado que las fibras naturales son biodegradables, lo que las convierte en una alternativa más ecológica frente a los materiales sintéticos. Además, su procesamiento consume menos energía que la producción de fibras sintéticas, lo que las hace aún más atractivas desde el punto de vista medioambiental (Ramamoorthy *et al.*, 2015).

2.5 Fuentes no convencionales

Las fuentes no convencionales son aquellos recursos naturales o subproductos de procesos que, aunque actualmente no son comúnmente utilizados o comercializados. Sin embargo, aún poseen propiedades aprovechables. Un ejemplo de ello son las fibras obtenidas de varias fuentes tienen diferentes características y pueden ofrecer beneficios únicos. Las fibras de hojas como el sisal, la piña y el plátano son particularmente fuertes y tienen un mejor rendimiento, de igual manera las fibras de coco se obtienen del exterior y la cáscara de la fruta, las fibras de semillas, por el contrario, se producen a partir de las cápsulas o el maíz de plantas como el algodón (Elfaleh *et al.*, 2023). Las fibras de tallo se obtienen de plantas como la caña de azúcar, el maíz, el trigo, el arroz y la paja de cebada, que son gruesas, resistentes y de baja densidad. Las fibras de pastos altos como el pasto elefante y el bambú también ofrecen propiedades únicas. Debido a su riqueza en celulosa, hemicelulosa y lignina estos materiales pueden ser considerados para el reforzamiento a una matriz biopolimérica (Kazemi *et al.*, 2022).

2.5.1 Desechos agroindustriales

Los residuos agrícolas y agroindustriales son ejemplos de residuos agrícolas. Los residuos de tierras y los residuos de procesos son dos tipos de residuos agrícolas; Los primeros se producen a partir de trabajos de cosecha, algunos ejemplos son tallos, tallos, hojas y vainas de semillas, mientras que los residuos del proceso son subproductos del procesamiento de cultivos, y estos incluyen cáscaras, semillas, raíces, bagazo, melaza, entre otros. Por otro lado, los residuos agroindustriales también incluyen los residuos industriales, que son subproductos de las industrias alimentarias, como la cáscara de papa, la cáscara de naranja, la torta de aceite de coco, la torta de aceite de soja, cáscara de cacahuete entre otros. Por lo tanto, las industrias agrícolas liberan grandes cantidades de desechos, lo que representa una preocupación ambiental debido a su composición química orgánica. Sin embargo, los desechos agroindustriales pueden revalorizarse mediante la producción de productos con valor agregado y así darle un segundo a estos residuos (Eduardo *et al.*, 2022).

2.5.2 Cáscara de cacahuete

El consumo de cacahuete en México es de alrededor de 160,000 toneladas anualmente: 145,000 toneladas se destinan al consumo humano; 6,000 toneladas, al procesamiento industrial; 8,000 toneladas, a otros usos y 1,000 toneladas, a semilla para siembra. Lo que esto significa que el 20 a 30% de las toneladas pertenecen a la cáscara de cacahuete (El Cacahuete, n.d.). La cáscara de cacahuete, un subproducto de la industria agrícola destaca por sus propiedades químicas y físicas que permiten su uso como refuerzo en materiales poliméricos, convirtiéndola en una opción sostenible y funcional en la fabricación de compuestos avanzados. Este residuo, rico en lignina, celulosa y hemicelulosa, posee una estructura rígida que mejora las propiedades mecánicas de los polímeros al integrarse como refuerzo. Estas propiedades incluyen un aumento en la resistencia a la tracción y flexión, así como una mayor estabilidad dimensional de los materiales compuestos.

Cuando se incorpora a matrices poliméricas biodegradables, la cáscara de cacahuete ofrece beneficios significativos en términos de sostenibilidad, ya que reemplaza parcialmente materiales sintéticos derivados del petróleo. Esto es particularmente relevante en industrias como la automotriz, la construcción y la fabricación de mobiliario, donde la demanda de

materiales ecológicos y de alto rendimiento está en aumento. Además, su baja densidad contribuye a reducir el peso de los productos finales sin comprometer su desempeño mecánico, haciendo que sean más ligeros y fáciles de manejar (Zaaba *et.al.*, 2019).

La preparación de la cáscara de cacahuete para su uso en polímeros incluye procesos como molienda, tratamientos químicos o térmicos que mejoran su compatibilidad con las matrices poliméricas, lo que resulta en una distribución homogénea dentro del material compuesto. Esto permite maximizar su capacidad para reforzar los polímeros y extender su vida útil. Debido a ser un material lignocelulósico, está compuesto por un 44.36% de celulosa, 18.76% de hemicelulosa, 25.67% de lignina, 9.2% de humedad y 2.01% de cenizas (Espinoza Bazurto *et al.*, 2017), y su composición elemental encontramos; 46.05% de carbono, 46.82% de oxígeno, 5.76% de hidrogeno y 1.37% de nitrógeno, elementos característicos de materiales orgánicos (Pączkowski *et al.*, 2021) .

Capítulo III. Metodología

3.1 Fases metodológicas

La metodología empleada en el presente estudio se estructuró en dos etapas, como se ilustra en la Figura 10. A continuación, se detalla de manera exhaustiva cada una de las fases descritas.



Figura 10. Fases metodológicas. Fuente: propia.

3.2 Materiales

El almidón de maíz con una proporción de amilopectina/amilosa de 99:1. La cáscara de cacahuete fue obtenida de un mercado local de la ciudad de Saltillo, Coahuila. El glicerol G7757, el hexametildisiloxano (HMDSO) 205389($\geq 98\%$) y el estireno con $\geq 99.9\%$ de pureza fueron comprados a Sigma-Aldrich, Saint Louis, MO, E.E.U.U. El gas etileno, con $\geq 99.9\%$ de pureza, fue suministrado por Grupo Infra (Saltillo, México).

3.3 Molienda de la cáscara de cacahuete

Se pesaron 2 gramos de la cáscara de cacahuete se introdujeron a la cámara de molienda, se añadieron 41 balines de acero de $\frac{1}{4}$ de pulgada. Posteriormente, se cerró la cámara de molienda, el proceso se realizó durante 1 hora a 36,000 rpm para obtener un polvo lo fino de la cáscara de cacahuete, el proceso se repitió hasta obtener aproximadamente 45 gramos de la cáscara de cacahuete. Terminado el proceso de molienda, se abrió la cámara de molienda para recuperar los 41 balines de acero y así recuperar la cáscara de cacahuete molida, la cual se tamizó usando un tamaño de malla de 100, obteniendo un tamaño de medio de partícula de 150 μm .

3.4 Modificación de las partículas de cáscara de cacahuete

Las partículas de cáscara de cacahuete nativo (PF) se colocaron en un reactor cilíndrico de vidrio rotatorio (0.5L), acoplado con una bomba de vacío y un generador de radiofrecuencia (RF) operado a 13.56 MHz. Se generó una baja presión (0.45 mbar) dentro del reactor y se inyectó un flujo constante (0.35 sccm) de 3 diferentes monómeros (Etileno, Estireno y Hexametildisiloxano). Para lograr una modificación homogénea de las especies de plasma de etileno, estireno y hexametildisiloxano (HMSDO) en las partículas de la cáscara de cacahuete, se mantuvieron en constante movimiento a 15 rpm durante todo el tratamiento de plasma frío de radio frecuencia, el tiempo de residencia de 40 minutos, a una potencia de entrada de 80 W. Las muestras modificadas por plasma de etileno, estireno y HMDSO se etiquetaron como PFE, PFS y PFH, respectivamente.

3.5 Preparación de las películas base almidón/cáscara de cacahuete

La figura 11 presenta el proceso de elaboración de películas, donde las soluciones formadoras de películas (WS) se prepararon a base de almidón (4 g), glicerol (1.2 g), cáscara de cacahuete nativo (1.2 g) (WSPF), etileno (WSPFE), estireno (WSPFS) y hexametildisiloxano (WSPFH) en 100 mL de agua destilada. Posteriormente en un vaso de precipitado se agregaron 70 mL de agua destilada, se añadieron los 4 g de almidón y 1.2 g de glicerol, la solución se calentó en una parrilla a 40 °C con una agitación constante de 80 rpm durante 10 min, con los 30 mL de agua destilada sobrante se utilizó para la cáscara de cacahuete y se añadieron los 1.2 g y

se replicó el proceso de la solución del almidón. Una vez que ambas soluciones alcanzaron la misma temperatura y el mismo tiempo de calentamiento, se vierte la solución de cáscara de cacahuate en la solución de almidón para que homogenizar ambas soluciones, una vez teniendo homogenizada las soluciones. Se elevó la temperatura a 90 °C durante 10 minutos a 90 rpm, esto con el fin de lograr la gelatinización del almidón y una buena homogenización. Posteriormente, se retira la solución de la parrilla y se procede a verter la solución en un acrílico de 20x20 cm para secarla por medio del método de casting. El casting se lleva a una estufa marca Blinder ED115UL a una temperatura de 60°C durante 24 h. Para concluir la elaboración de las películas de almidón/partículas de cáscara de cacahuate, las películas ya secas se desprendieron del casting, se almacenaron y etiquetaron para posteriormente realizar las pruebas de caracterización correspondientes.

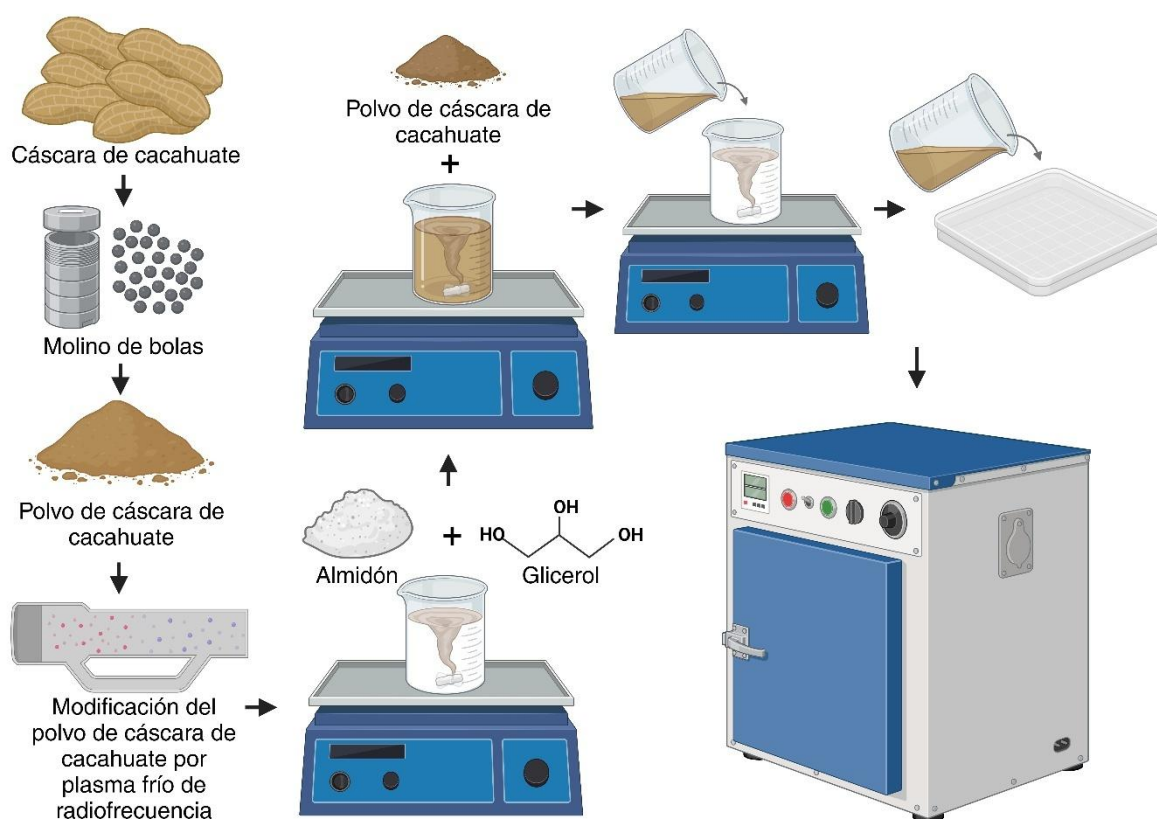


Figura 11. Esquema de la metodología para la obtención de las partículas de cáscara de cacahuate y películas de almidón/cáscara de cacahuate. Fuente: propia.

3.6 Solubilidad en agua

Para la evaluación de la solubilidad de los polvos, se pesó 1 g de polvo de cáscara de cacahuete y se depositó en un recipiente de laboratorio, al cual se añadieron 5 mL de agua destilada. Posteriormente, se selló el recipiente herméticamente y se agitó manualmente durante 30 segundos para asegurar una mezcla homogénea. Una vez completada la agitación, el recipiente se colocó sobre la superficie de trabajo del laboratorio para evaluar visualmente el grado de disolución del material particulado en el medio líquido. Este procedimiento fue replicado para los cuatro tipos de polvo: cáscara nativa (PF), cáscara modificada con etileno (PFE), cáscara modificada con estireno (PFS) y cáscara modificada con hexametildisiloxano (PFH).

3.7 Microscopía óptica

La distribución de las partículas de la cáscara de cacahuete en las películas se examinó con un microscopio digital (Keyence VHX-500, Japón) a 30 y 200 aumentos. Las imágenes se capturaron con una cámara digital CMOS.

3.8 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis de la morfología de los polvos de cáscara de cacahuete fue llevado a cabo en un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JCM6000 operado a 15 kV y con un aumento de 5000x. Los polvos se colocaron en un porta muestras y se fijaron empleando cinta de carbono de doble cara para obtener imágenes de la superficie de los polvos.

3.9 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Se realizó un análisis de infrarrojos por transformada de Fourier en los polvos de cáscara de cacahuete y en las películas de almidón/cáscara de cacahuete utilizando el equipo en modo transmitancia con el objetivo de comprender las interacciones entre los grupos funcionales de la cáscara de cacahuete. Se empleó un espectrómetro para generar espectros con una resolución de 1 cm^{-1} en un rango de barrido de 4000 a 500 cm^{-1} . Los espectros se corrigieron según la línea base y se deconvolucionaron utilizando funciones gaussianas para la

estimación de las proporciones 1047/1022 y 995/1022 para verificar el orden helicoidal del almidón.

3.10 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Para realizar la termogravimetría de las muestras de cáscara de cacahuete (polvo) y películas de almidón/cáscara de cacahuete se empleó un analizador TGA Q5000, proveniente de TA Instruments, E. U. A. Los polvos ingresaron al equipo con un peso aproximado de 8 a 10 mg, donde se calentaron en un rango de temperaturas de 50-550 °C a una tasa de calentamiento de 10 °C/min mientras estos eran expuestos a un flujo de nitrógeno de 50 ml/min. Se determinó la pérdida de peso (P. P.) a partir del cálculo de la diferencia de peso en los rangos de temperatura 50-100 °C (P. P. 1), 100-250 °C (P. P. 2) y 250-400 °C (P. P. 3) mediante el uso del software TA Instruments Universal Analysis 2000.

3.11 Ángulo de contacto al agua

Para las mediciones de humectabilidad, se depositaron gotas de agua de 5 µL de volumen sobre películas utilizando una micro jeringa (10 µL). Las mediciones del ángulo de contacto se realizaron con un goniómetro (Ram'e-Hart modelo 100-0, Succasunna, NJ, EE. UU.). La evolución del ángulo de contacto se registró manualmente cada 60 s durante 5 min. La evolución de la forma de la gota de agua se midió entre la línea base de la gota y la tangente en el límite de la gota. Para evaluar la reproducibilidad, las mediciones se realizaron por triplicado.

3.12 Permeabilidad al vapor de agua

La permeabilidad al vapor de agua de películas de almidón tratadas y sin tratar se evaluó según el procedimiento ASTM E96-00. Las películas se colocaron entre juntas de silicona, encerradas en una celda de vidrio de permeación de 50 mm de altura y 40 mm de diámetro, que contenía agua destilada. El área de transferencia expuesta fue de 0,0013 m². Posteriormente, la celda cubierta se colocó en una cámara con temperatura controlada (30 °C) que contenía una placa de balanza y gel de sílice. La permeabilidad se determinó mediante la ecuación xxx, registrando los cambios de peso cada 1 min durante 6 h en una balanza analítica con una precisión de hasta 0,0001 g.

$$\text{Permeancia} = Q/A\Delta P = \text{g/m}^2 \text{ s Pa}$$

Donde Q es la pérdida de peso de la célula por unidad de tiempo ($\text{g}\cdot\text{día}^{-1}$), A es el área de transferencia (m^2), t se refiere al tiempo (días) y ΔP es el gradiente de presión de vapor de agua (4245 Pa) generado por el agua y la sílice a la temperatura probada.

3.13 Isotermas de sorción

Las isotermas de adsorción de películas de almidón tratadas y sin tratar se determinaron según el procedimiento ASTM E104-02. Se prepararon soluciones salinas sobresaturadas dentro de recipientes acrílicos con LiCl, MgCl_2 , K_2CO_3 , NaBr, NaCl y BaCl_2 para alcanzar una actividad de agua (a_1) en el rango de 0,11 a 0,90 ($a_1 \approx \text{HR eq}/100$), obteniendo ambientes de humedad relativa de equilibrio constante (HR eq). Se cortaron muestras de película de almidón (1 x 1 cm), se almacenaron en gel de sílice durante 7 días, se pesaron y se colocaron dentro de recipientes acrílicos herméticamente cerrados y se mantuvieron en una cámara a temperatura controlada (30 °C) durante 15 días. Las mediciones de adsorción de humedad se realizaron por triplicado y los resultados en condiciones de equilibrio se expresaron como gramos de agua/100 g de película seca.

3.14 Porcentaje de solubilidad en agua

Se recortaron muestras cuadradas (3 x 3 cm) de las películas de almidón/cáscara de cacahuate nativo y modificado, se mantuvieron en contacto con gel de sílice durante 14 días a temperatura ambiente (~25 °C) para extraer la mayor cantidad de humedad posible y luego se pesaron. Posteriormente, las muestras se sumergieron individualmente en 20 ml de agua destilada, contenidas en un frasco de vidrio redondo de lados rectos (30 ml). Los frascos se cerraron y el líquido se agitó vigorosamente durante 20 h a temperatura ambiente. Para determinar el peso de la materia seca final, el contenido insoluble en agua se recuperó por filtración y se secó en horno a 110 °C durante 20 h. El porcentaje de materia solubilizada se calculó con la ecuación. Se realizaron al menos tres réplicas.

$$\text{Solubilidad en agua (\%)} = (\text{peso seco inicial} - \text{peso seco final} / \text{peso seco inicial}) * 100$$

3.15 Análisis Dinámico Mecánico

Las propiedades de amortiguamiento de las muestras se estudiaron principalmente con un analizador mecánico dinámico Q800 (TA Instruments, EE. UU.). Se utilizó la configuración de tensión de película/fibra para todas las muestras. Las mediciones de DMA se realizaron a una frecuencia fija de 1 Hz y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, comenzando a partir de 30 °C. La geometría de la película fue de 5 × 25 mm² con un espesor de 80 µm.

3.16 Propiedades mecánicas

La tensión a la ruptura (TS), la elongación a la rotura (%E) y el módulo de Young (YM) se evaluaron mediante un ensayo de tracción utilizando un analizador de textura (TA Plus, Lloyd Instruments) basado en el método ASTM D-882-02. Las muestras de película se cortaron en tiras (100 mm X 10 mm) y se acondicionaron durante 3 días a una humedad relativa (HR) del 57 %. Antes del ensayo, se midió el espesor de las tiras en 10 posiciones aleatorias para cada muestra y se calculó el valor promedio de estas determinaciones. La fuerza y la distancia se registraron durante la extensión de las tiras a 1 mm/s hasta el punto de rotura. TS se calculó dividiendo la fuerza máxima por el área de la sección transversal inicial de la película; %E se expresó como porcentaje de cambio de la longitud original de una muestra entre mordazas a la rotura y YM se calculó a partir de la pendiente de la región lineal en la curva de tensión-deformación.

Capítulo IV

Resultados y discusión

4.1 Caracterización de las partículas de cáscara de cacahuete

4.1.1 Solubilidad en agua

La prueba de solubilidad en agua a una temperatura ambiente de 25°C se realizó a los polvos de la cáscara de cacahuete nativo (PF) y modificada con plasma de etileno (PFE), estireno (PFS) y hexametildisiloxano (PFH) (Figura 12). La muestra PF presentó un comportamiento hidrofílico (afinidad al agua) ya que se dispersó fácilmente en agua (Figura 12 a), debido a sus componentes lignocelulósicos, como la celulosa y hemicelulosa que son de carácter hidrofílico principalmente por la presencia de los grupos hidroxilos (OH) debido a su polaridad atraen a las moléculas de agua a través de enlaces de hidrogeno, un comportamiento similar fue observado por Abdulkhani *et al.*, 2013.

Las muestras PFE, PFS y PFH (Figura 12 b, c, d) presentaron un comportamiento opuesto, es decir, un comportamiento hidrofóbico, debido a que la dispersión de las muestras es menor, debido al tratamiento de plasma de etileno, estireno y hexametildisiloxano (HMDSO) que recubrió superficialmente las partículas de PF a nivel nanométrico obstaculizando a los grupos OH de la celulosa y hemicelulosa (Sifuentes-Nieves *et al.*, 2021). Sin embargo, algunas partículas PFE y PFS sí lograron dispersarse en el agua en comparación con PFH, indicando que durante el tratamiento hubo un diferente grado de recubrimiento de las partículas. En las siguientes caracterizaciones se analiza de manera más detallada este comportamiento.

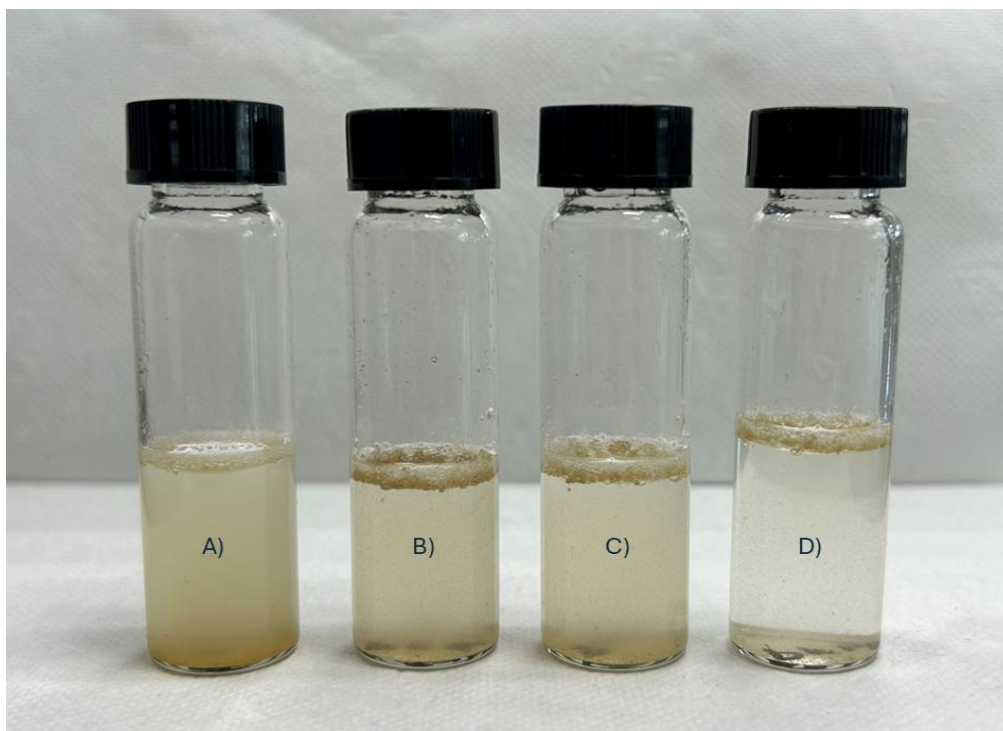


Figura 12. Solubilidad de la cáscara de cacahuete en agua, A) PF, B) PFE, C) PFS y D) PFH.

4.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido por sus siglas en inglés (SEM) se realizó en PF, PFE, PFS y PFH con la finalidad de conocer la morfología de las partículas (Figura 13). En la micrografía PF se observan partículas de tamaño irregular y amorfas un comportamiento similar observado por Han *et al.*, 2022. En la micrografía PFE y PFS se observan de igual manera partículas amorfas; sin embargo, se aprecian pequeñas laminillas blanquecinas que se encuentran depositadas sobre la partícula amorfa. El grado de presencia de las lamillas es atribuido al grado de polimerización del monómero. En la micrografía PFH ya no se logra observar ninguna partícula irregular amorfa de PF, en este caso se ve una saturación de laminillas blanquecinas de diferentes tamaños formando un medio tortuoso, formando un recubrimiento sobre toda la partícula de la PF (Ji *et al.*, 2008). En todas las muestras se pudo observar la presencia de lamillinas blanquecinas; sin embargo, el depósito del monómero en PF fue distinto, debido al proceso de erosión que se presentó en PFE y PFS, y dentro de esas

cavidades se depositó el monómero. Caso distinto presento PFH, en donde hubo mayor deposito del monómero, debido a que se necesitó menos energía para la disrupción de los enlaces C-H logrando así sitios activos con menor energía que dio como resultado una saturación del monómero en PF (Ji *et al.*, 2008)

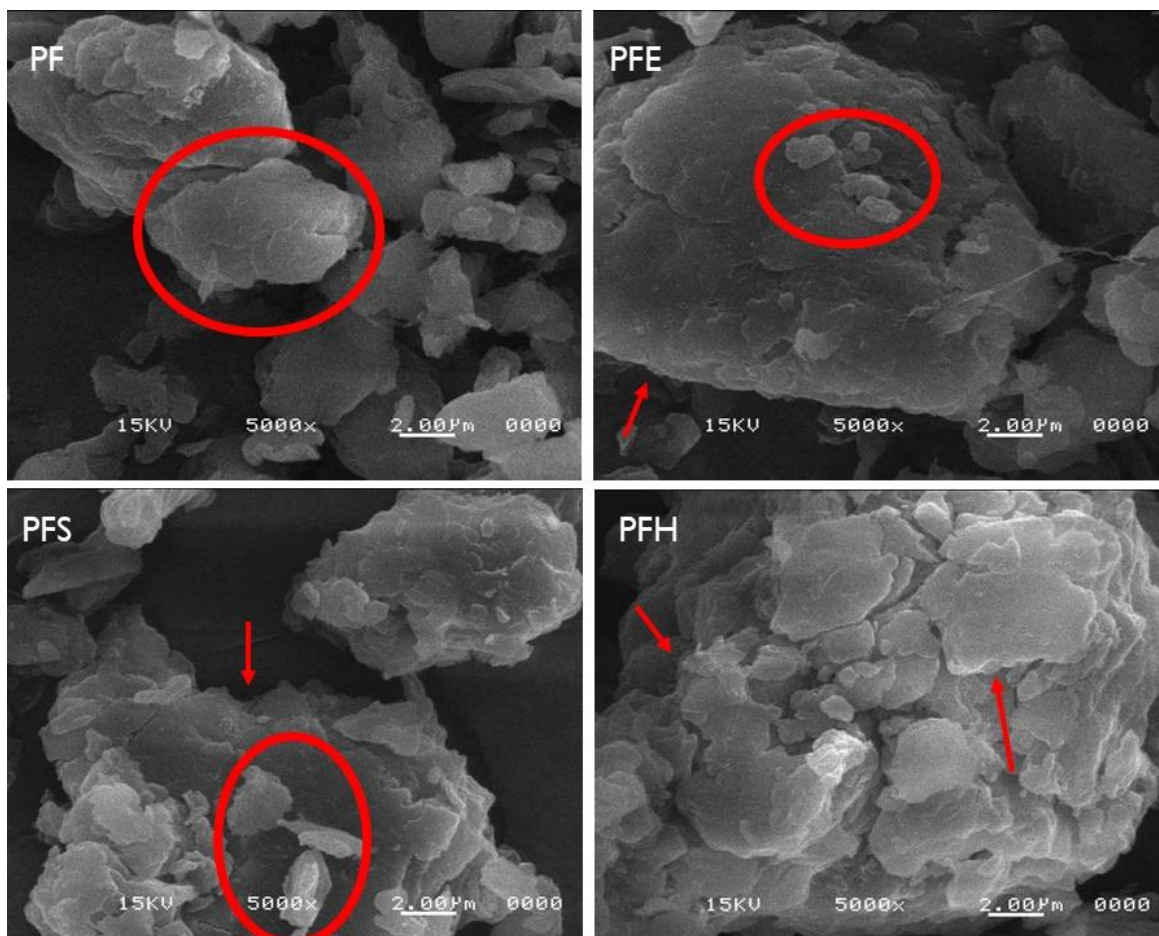


Figura 13. Imágenes SEM de cáscara de cacahuete nativas y modificadas con plasma frío de radiofrecuencia.

Para sustentar lo anterior, se le realizó la prueba de análisis elemental a PF, PFE, PFS y PFH (Figura 14) y se obtuvo su porcentaje carbono, oxígeno, fósforo, magnesio, silicio, potasio y calcio. En PF se encontró un 78% de carbono, 18.66% de oxígeno, 1.51% de fósforo, 0.16% de magnesio, 0.14% de silicio, 0.86% de potasio y 0.45% de calcio. No obstante, en el caso de PFE mostró un mayor porcentaje de oxígeno de 18.66 a 24.49% debido a que hubo mayor interacción de carbono-hidrógeno y la no polaridad del monómero promovió un porcentaje

de oxígeno mayor a las demás muestras (Neira-Velázquez *et al.*, 2011; Cheng *et al.*, 2018). Para la muestra PFS se observó un aumento considerable en el porcentaje de carbono de 78.22% a un 80.46% atribuido a la polimerización creciente de la cadena del estireno (Tecnología de los plásticos, 2013), por lo cual promovió un mayor porcentaje de carbono que las demás muestras. Y, por último, en PFH se reporta un incremento en el porcentaje del silicio debido a la composición química de monómero, el cual contiene grupos metilos (CH_3) que se encuentran unidos por una molécula de silicio, es por ello, que se observó un incremento de 0.14% a 1.28% de silicio presente en PFH en comparación con PF, PFE y PFS.

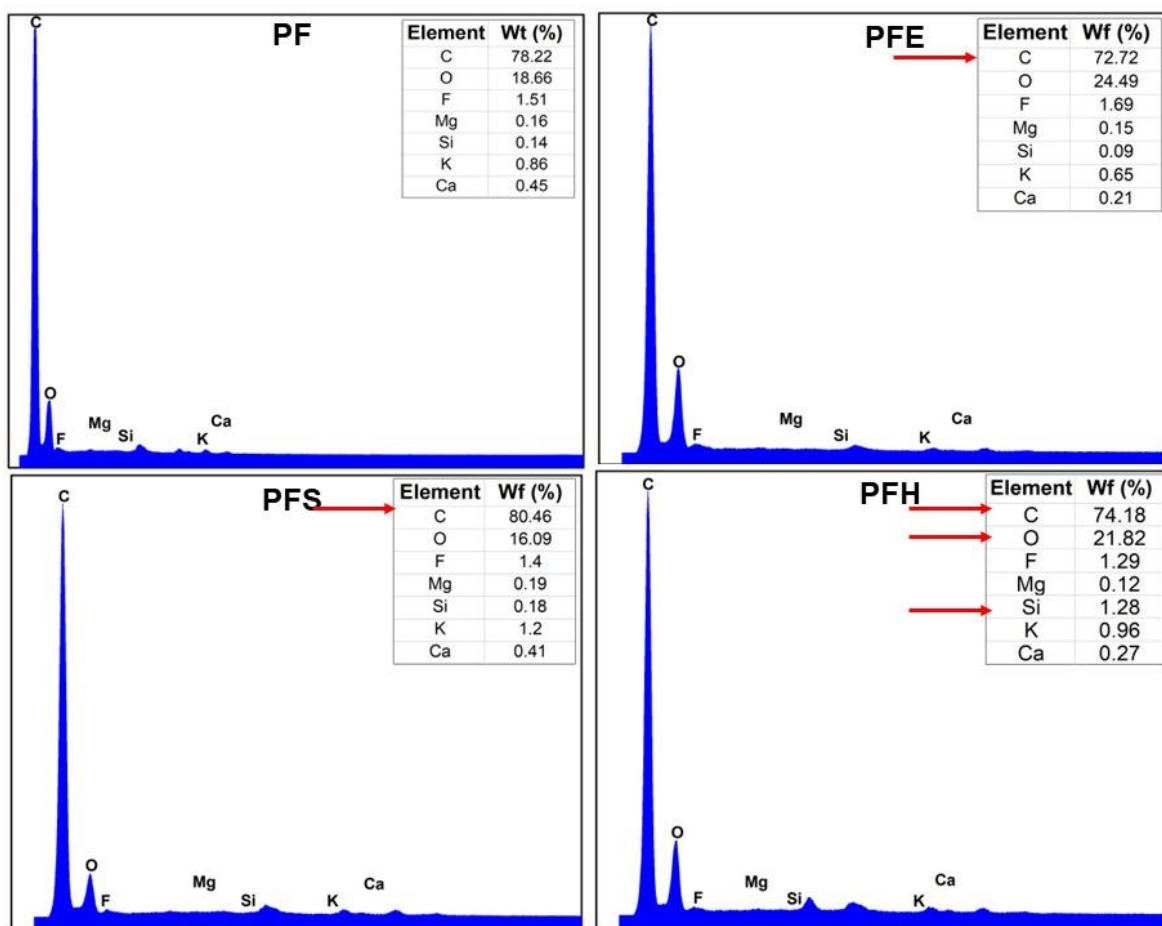


Figura 14. Composición elemental de PF, PFE, PFS y PFH

4.1.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier, por sus siglas en inglés (FTIR), se realizó a las partículas de cáscara de cacahuete con la finalidad de inspeccionar los grupos funcionales y observar si el plasma frío de radiofrecuencia modificó o alteró la intensidad de sus bandas de IR. En la Figura 14, se observa el espectro de las muestras PF, PFE, PFS y PFH. En PF se encuentra la banda 3362 cm^{-1} , 2940 y 2854 cm^{-1} , 1734 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} , 1507 cm^{-1} , 1452 cm^{-1} , 1025 cm^{-1} y 897 cm^{-1} , correspondientes a los grupos hidroxilos (OH), presencia de los alquinos (C-H), grupos carbonilo (C=O) que corresponden a la hemicelulosa y a los anillos aromáticos de lignina, vibraciones de lignina, enlaces Carbono-Oxígeno-Carbono y OH, Carbono-Oxígeno-Carbono y Carbono-OH, respectivamente (Mendes *et al.*, 2017). En las señales de PFE, PFS y PFH se muestra una similitud en la descripción de la PF, es decir, la modificación por plasma frío de radiofrecuencia no alteró ni agregó nuevos grupos funcionales. Sin embargo, esta similitud se atribuye que el recubrimiento o depósito de los monómeros en PF es a nivel nanométrico y no fue captado por el FTIR. Un comportamiento similar fue observado por Sifuentes-Nieves *et al.*, 2023.

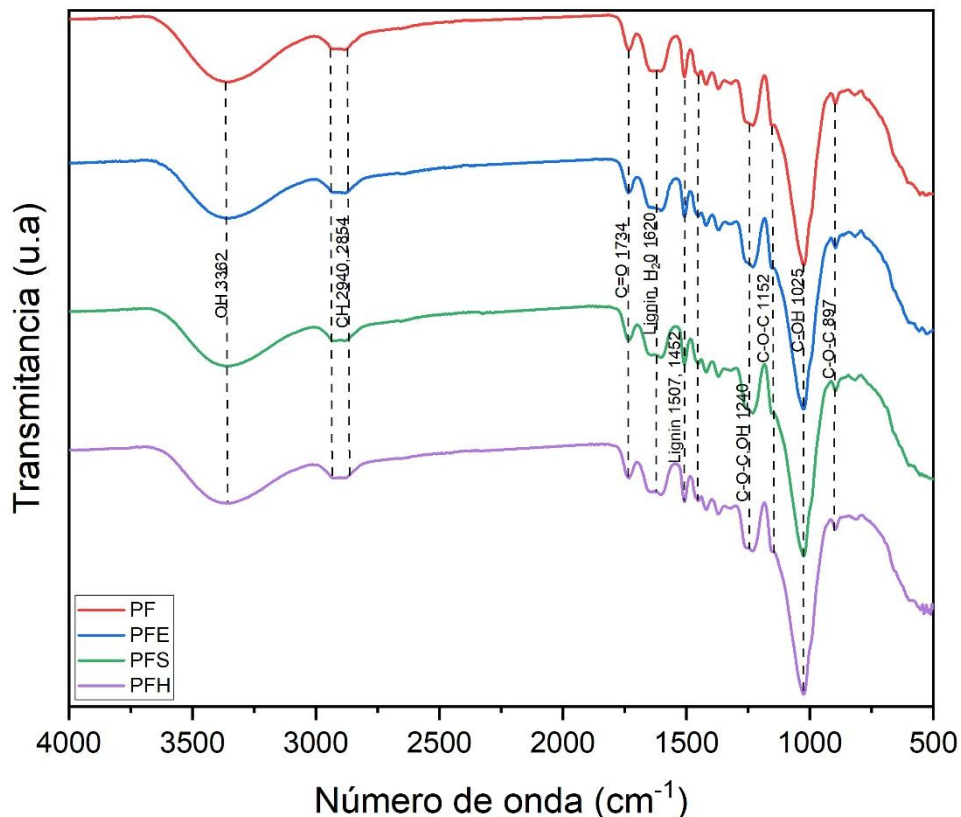


Figura 15. Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) de la cáscara de cacahuete

4.1.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico, por sus siglas en inglés (TGA), muestra la evolución de la pérdida de peso en función de la temperatura para cuatro muestras PF, PFE, PFS y PFH (Figura 16). El primer rango de pérdida de peso entre 70 y 80 °C está asociado a la humedad presente en los componentes lignocelulósicos; el segundo rango, de 100 a 280 °C, está asociado a la degradación de la hemicelulosa; el tercer rango, de 280 a 350 °C está asociado a la degradación de la celulosa.

Sin embargo, después del tratamiento con plasma, se observaron diferentes señales de TGA, lo que indica que los tratamientos alteraron los componentes lignocelulósicos de PF. Por lo tanto, se observó una disminución en los rangos de pérdida de peso asociados con la vaporización de agua y la degradación de los componentes lignocelulósicos. Este comportamiento sugiere que independientemente del tipo de plasma aplicado a PF, el tratamiento no solo añadió un nano recubrimiento sino también erosionó a PF, lo que favoreció la alteración de algunos grupos hidroxilos de la molécula de agua presente en la celulosa y hemicelulosa que son altamente sensibles a la temperatura. (Ornaghi *et al.*, 2020)

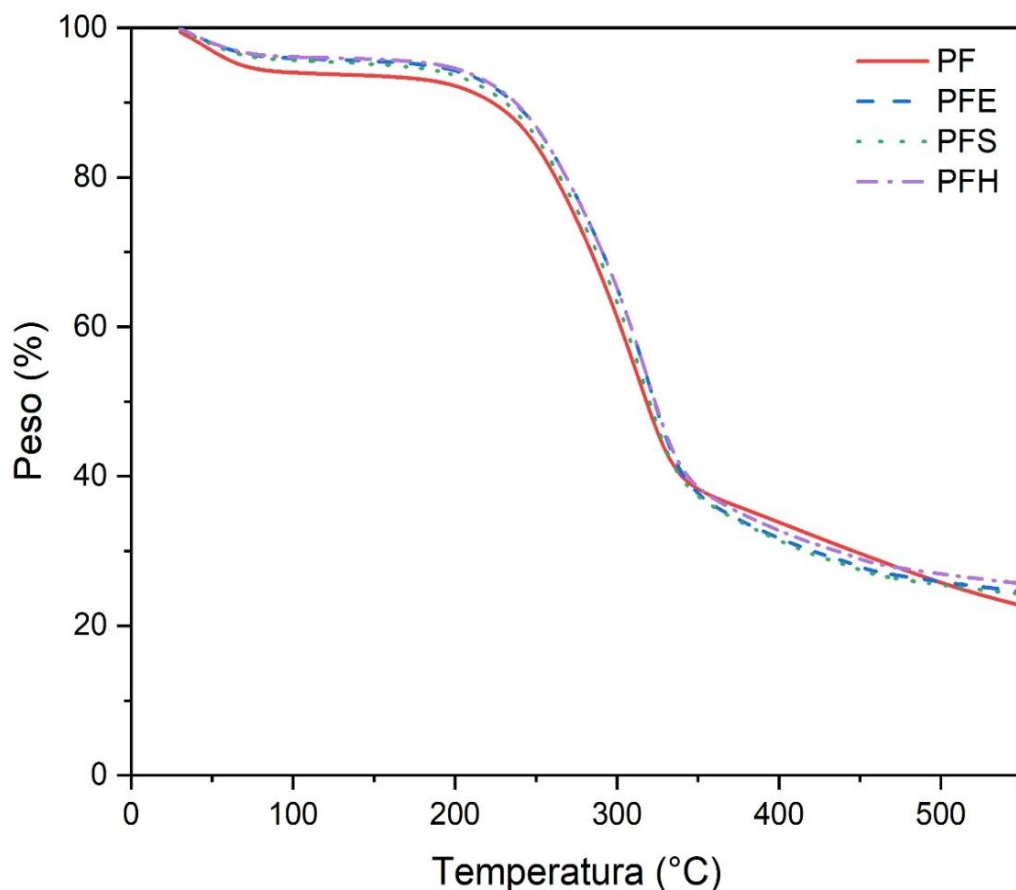


Figura 16. Análisis Termogravimétrico (TGA) de la cáscara de cacahuete

El análisis de la derivada termogravimétrica (DTG) nos indica la temperatura máxima (T_{max}) que soportan los componentes lignocelulósicos antes de degradarse presentes en PF, PFE, PFS y PFH (Figura 17). La primera T_{max} de 258 °C asociada a la hemicelulosa, la segunda T_{max} de 315 °C atribuida a la celulosa y la tercera T_{max} de 450 °C atribuida a la lignina (Schutz *et al.*, 2023). Además, se observó una nueva $T_{máx}$ = 450 °C en todos los PF modificados con plasma, lo que corroboró la presencia de recubrimientos nanométricos en la superficie del PF que contienen fuertes enlaces de los grupos C-H e hidrocarburos no polares del estiren, etileno, así como la presencia de grupos silicio y metilo del plasma HDMSO, lo que también promovió el aumento de su estabilidad térmica.

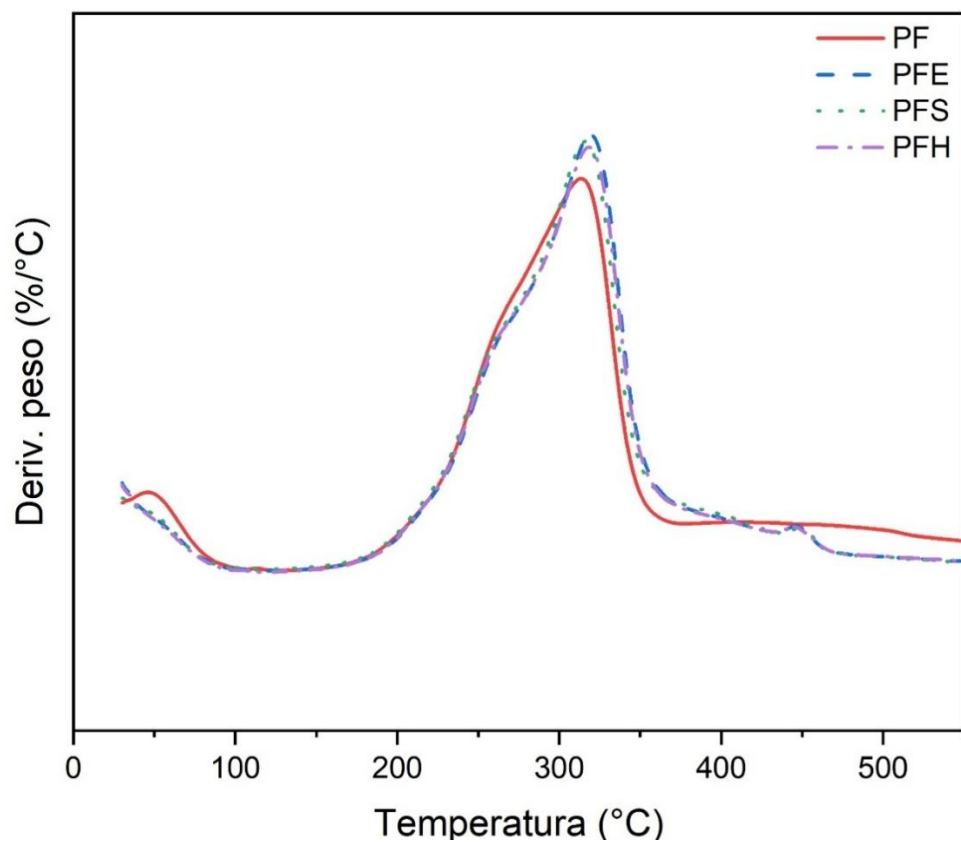


Figura 17. Derivada de peso de las cáscaras de cacahuete

4.2 Caracterización de las películas de almidón/cáscara de cacahuete

4.2.1 Caracterización estructural

4.2.1.1 Microscopía óptica

La microscopía óptica se llevó a cabo para observar la morfología de las películas de almidón ceroso (WS) conteniendo, cáscara de cacahuete nativa (WSPF) y, modificadas con plasma de etileno (WSPFE), estireno (WSPFS) y hexametildisiloxano (WSPFH) (Figura 18). Después del método de casting, las películas presentaron un espesor de 0.07 mm; asimismo, en el caso de la película control (WS), presentó una superficie lisa que contenía algunos gránulos de almidón remanentes del proceso de gelatinización, sin evidencia de burbujas de aire. Por otra parte, las películas WSPF, WSPFE, WSPFS y WSPFH mostraron una dispersión uniforme de las cáscaras de cacahuete en la matriz homogénea y continua de almidón (González *et al.*, 2015). Los resultados corroboran la adhesión interfacial entre PF nativa y modificadas con las moléculas de almidón ceroso durante el proceso de gelatinización y el secado mediante casting, lo que afecta las propiedades estructurales, de barrera al agua y viscoelásticas de las películas en diferente medida; caracterizaciones que se discuten más adelante.

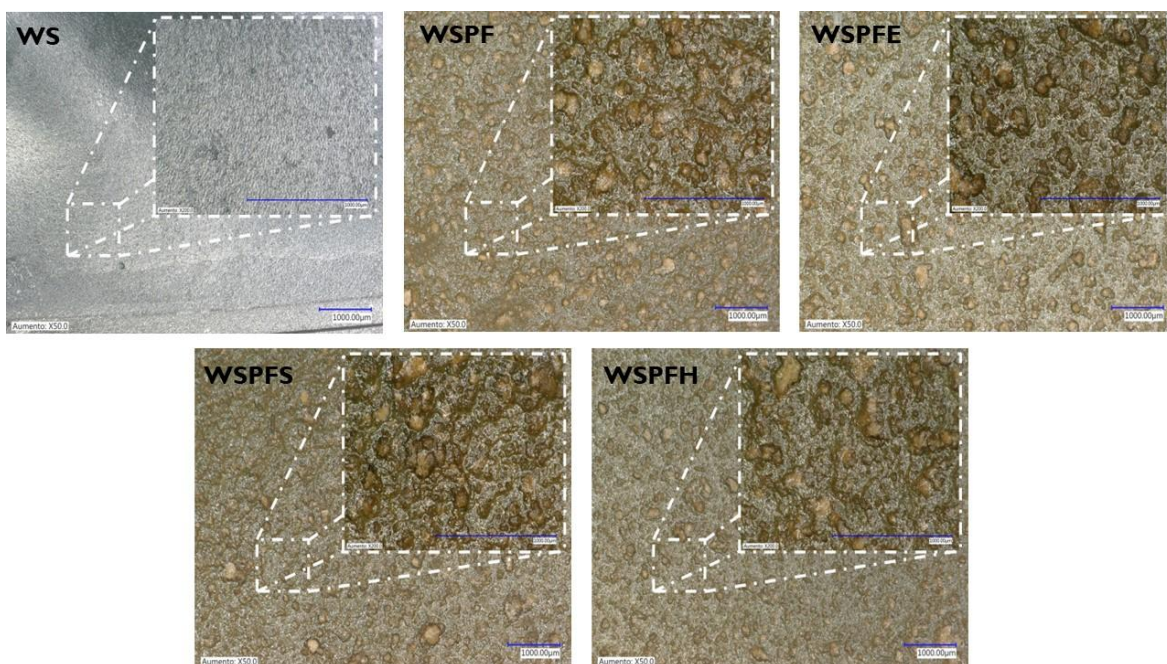


Figura 18. *Imágenes de microscopía óptica de películas de almidón conteniendo cáscaras de cacahuete nativas y modificadas con plasma frío de radiofrecuencia.*

4.2.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido, por sus siglas en inglés (SEM) se aplicó a las películas de almidón/cáscara de cacahuete nativo y modificado para conocer su morfología e inspeccionar la compatibilidad de la matriz-refuerzo y así observar qué tan buena fue la interfase de estas. En la Figura 19, se observan 5 micrografías de 2000x de zoom de WS, WSPF, WSPFE, WSPFS y WSPSH.

En la película control (WS), se observan partículas circulares relacionadas con los gránulos remanentes de almidón, los cuales quedan del proceso de gelatinización embebidos en la matriz polimérica continua. Después de incorporar la cáscara nativa a la matriz de almidón WSPF se observó protuberancias en la película, indicando poca adherencia interfacial entre la matriz polimérica y el refuerzo, no obstante, las películas que contienen las cáscaras modificadas mostraron una mejor adherencia respecto al control y a WSPF, ya que se observa que disminuyen las protuberancias en la superficie de las películas.

Sin embargo, las pequeñas protuberancias observadas en la micrografía se atribuyen a las partículas de cáscara de cacahuete que no alcanzaron a ser modificadas por el monómero (Z. Li *et.al.*, 2020). En el caso de WSPFS, este monómero ayudó a que las partículas de la cáscara de cacahuete tuvieran una mejor adherencia a la matriz polimérica de almidón, debido a que las protuberancias ya casi no son tan notorias en comparación con el WSPFE. Y finalmente, en la película WSPFH, ya no se observan protuberancias, debido a que las partículas de PFH tuvieron el mejor recubrimiento efectuado por el plasma (observado en la técnica de SEM), permitiendo así una mejor interacción con la matriz de almidón ceroso y mejorando la adherencia interfacial entre el refuerzo-matriz polimérica en comparación con las películas WSPF, WSPFE, y WSPFS (Asrofi *et al.*, 2018).

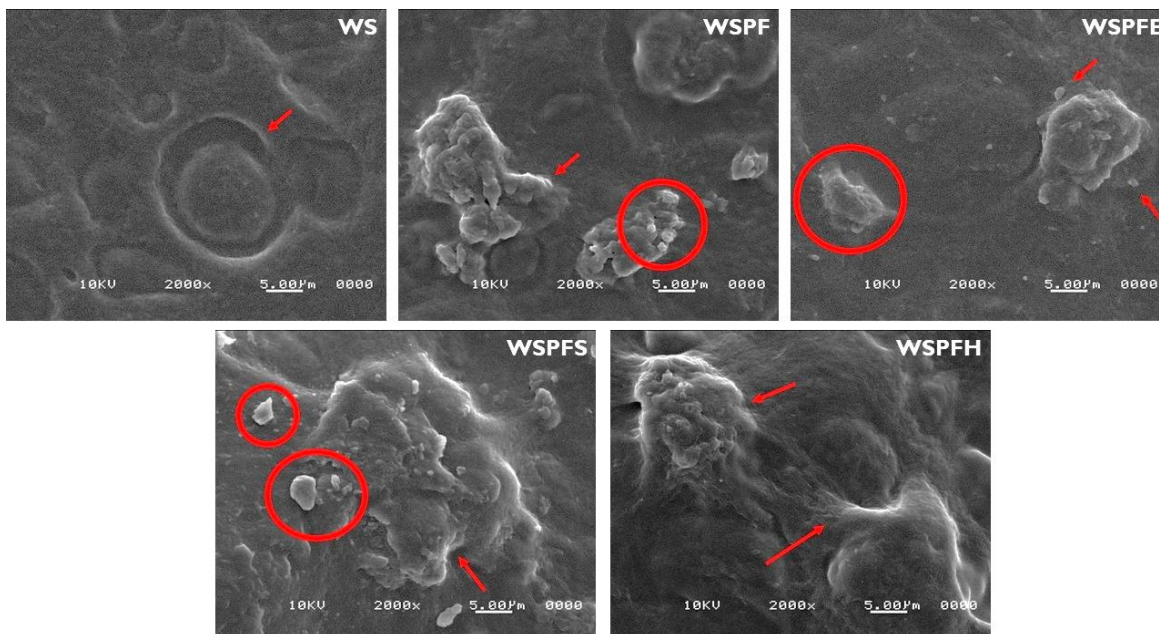


Figura 19. Micrografías de las películas de almidón conteniendo cáscaras de cacahuete nativas y modificadas con plasma frío de radiofrecuencia

4.2.1.3 Espectroscopía Infrarroja por Transforma de Fourier (FTIR)

La espectroscopía FTIR se realizó para inspeccionar el efecto del plasma frío sobre la composición química de las películas de almidón/cáscara de cacahuete nativa y modificadas, (Figura 20a). La película elaborada de almidón ceroso (WS) mostró la banda de absorción en 3300 cm^{-1} relacionada a grupos hidroxilos (OH), en 2933 a 2884 cm^{-1} relacionada al estiramiento de los enlaces carbono-hidrogeno atribuidos a los grupos alcanos y alquinos (C-H), en 1730 a 1642 cm^{-1} encontramos los enlaces carbono-oxígeno unidos por un doble enlace (C=O) allí se ubican grupos funcionales de carboxilos, aldehídos o cetonas, 1247 cm^{-1} el estiramiento (COOH) del grupo esterres y en 1080 cm^{-1} los estiramiento (C-O) del grupo éter (Jayarathna *et al.*, 2022). Al adicionar el polvo de la cáscara de cacahuete nativa y modificada no se notó la formación de nuevos grupos funcionales, se encontró una similitud en los cinco espectros. Sin embargo, al normalizar los espectros se observó una ligera disminución en la intensidad en las películas WSPF, WSPFE, WSPFS y WSPFH en comparación de la película WS, esta ligera disminución de la intensidad presente en la banda 3300 cm^{-1} se le atribuye a la reducción de los enlaces hidroxilos (OH), debido a la alta interacción de PF con la moléculas del almidón, dificultando la interacción glicerol-almidón

lo que limita la capacidad de la películas de almidón para retener agua, lo que impide las interacciones con moléculas de agua, así como la formación de puentes de hidrógeno (Mendes *et al.*, 2017).

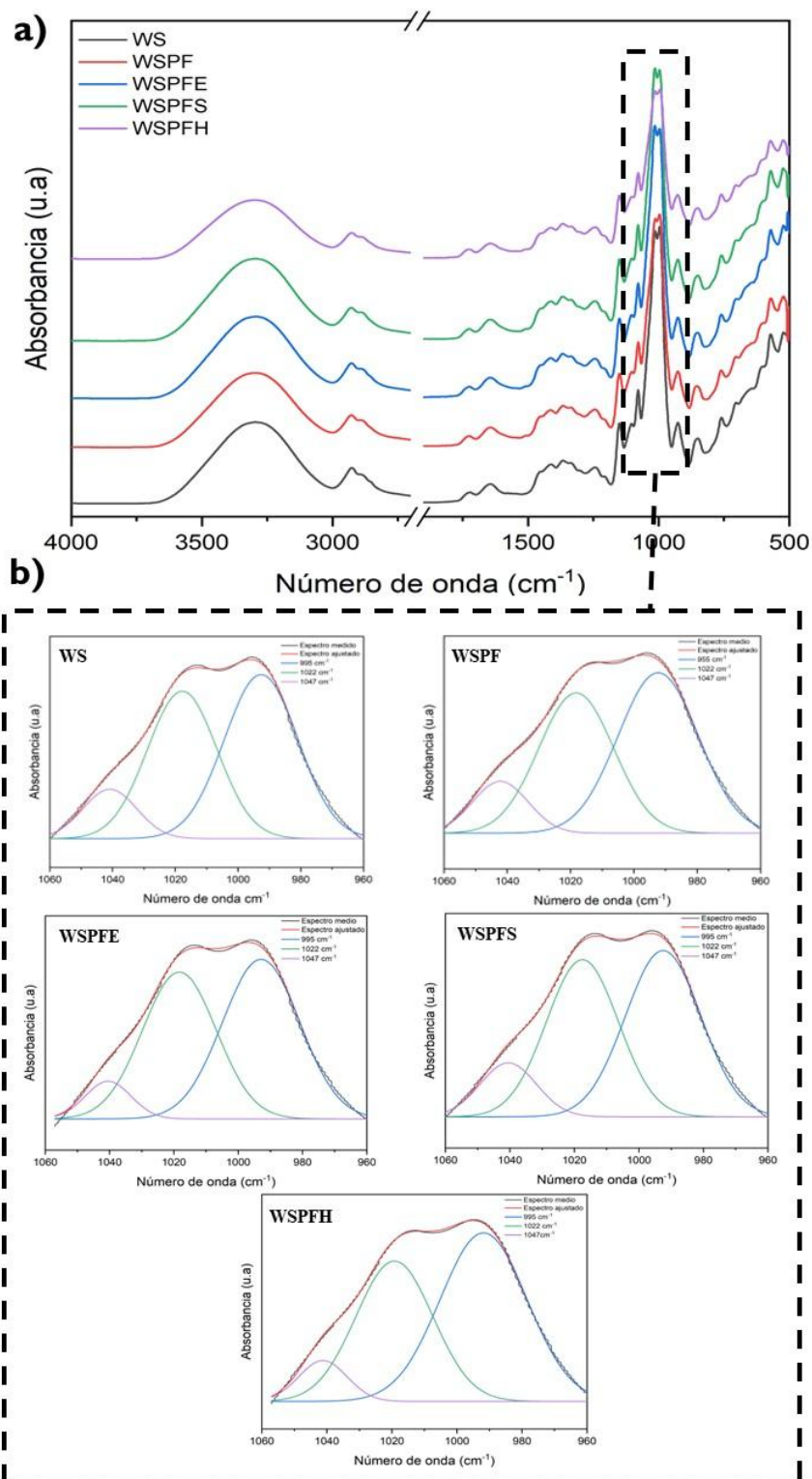


Figura 20. a) Espectro de las películas de almidón/cáscara de cacahuete y b) deconvolución en la región 1100 a 995 cm^{-1}

Por otra parte, se procedió a y deconvolucionar los espectros del FTIR (Figura 20b), en la región de 1100 a 900 cm^{-1} , zona relacionada con la huella dactilar del almidón, es decir, deconvolucionando las bandas de 1047 cm^{-1} , 1022 cm^{-1} y 995 cm^{-1} relacionada con la zona cristalina, zona amorfa y la zona hidratada del almidón, respectivamente. Por lo tanto, se determinó la relación de las bandas $1047/1022\text{ cm}^{-1}$ asociadas al reordenamiento de las cadenas de amilopectina y amilosa del almidón y $1022/995\text{ cm}^{-1}$ relacionadas con la formación de dobles hélices (Ma *et al.*, 2018). En la Tabla 3 se observa el orden helicoidal y el contenido de dobles hélices de las muestras WS, WSPF, WSPFE, WSPFS y WSPSH. La inclusión de PF modificado en la matriz de almidón modificó las relaciones $1047/1022$ y $995/1022$ en diferentes grados. La muestra WSPFH mostró los valores más bajos de ambas relaciones, lo que indica una menor proporción de hélices dobles con menos orden o densidad de empaquetamiento de las cadenas de almidón en comparación con las encontradas en WSPFE y WSPFS. Este comportamiento sugiere que el PFH interactúa fuertemente con las moléculas de almidón, lo que restringe las moléculas hidratadas y reduce la movilidad de las cadenas moleculares. Por el contrario, las películas que contenían PFS y PFE con recubrimiento parcial aún permitían la interacción entre el almidón y el glicerol, como se observó en la muestra WS, lo que promovía la alineación y disposición de las hélices dobles (Pozo *et al.*, 2018).

Tabla 2. Relación de bandas $1047/1022\text{ cm}^{-1}$ y $1022/995\text{ cm}^{-1}$

Muestra	Orden 1047/1022	Dobles hélices 1022/955
WS	0.26	0.85
WSPF	0.27	0.82
WSPFE	0.16	0.88
WSPFS	0.27	0.90
WSPFH	0.18	0.74

4.2.2 Caracterización térmica

4.2.2.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico por sus siglas en inglés (TGA) se realizó a las muestras WS, WSPF, WSPFE, WSPFS y WSPFH con la finalidad de evaluar la estabilidad térmica (Figura 21). El TGA revela rangos de degradación: el primer rango de 80 a 150 °C asociada a la eliminación de humedad y compuestos volátiles, posteriormente el segundo rango de 200 a 250°C ocurre la descomposición térmica de la hemicelulosa y glicerol, seguido de un rango de temperatura de 320 a 380°C se empieza a degradar la celulosa y el almidón, y por último en un rango de 500 a 550 °C se degrada la lignina debido a sus anillos aromáticos hacen que su estructura sea más difícil de degradarse (Machado *et al.*, 2020). Para la muestra WS, presenta una degradación más temprana y una mayor pérdida de peso en comparación con las demás muestras. Esto sugiere una menor estabilidad térmica, atribuida a la presencia de los grupos hidroxilos en la película debido a la alta interacción almidón-glicerol, teniendo así más grupos hidroxilos (-OH) volviéndola más susceptible a la temperatura. En contraste, las muestras WSPF, WSPFE, WSPFS y WSPFH exhiben curvas de degradación más cercanas entre sí y con una mayor resistencia térmica (Elfaleh *et al.*, 2023). Debido a que la modificación con plasma frío de las cáscaras restringió la interacción de los grupos -OH del almidón y glicerol, reduciendo la formación de puentes de hidrógeno y, por ende, mejorando la estabilidad térmica de las películas.

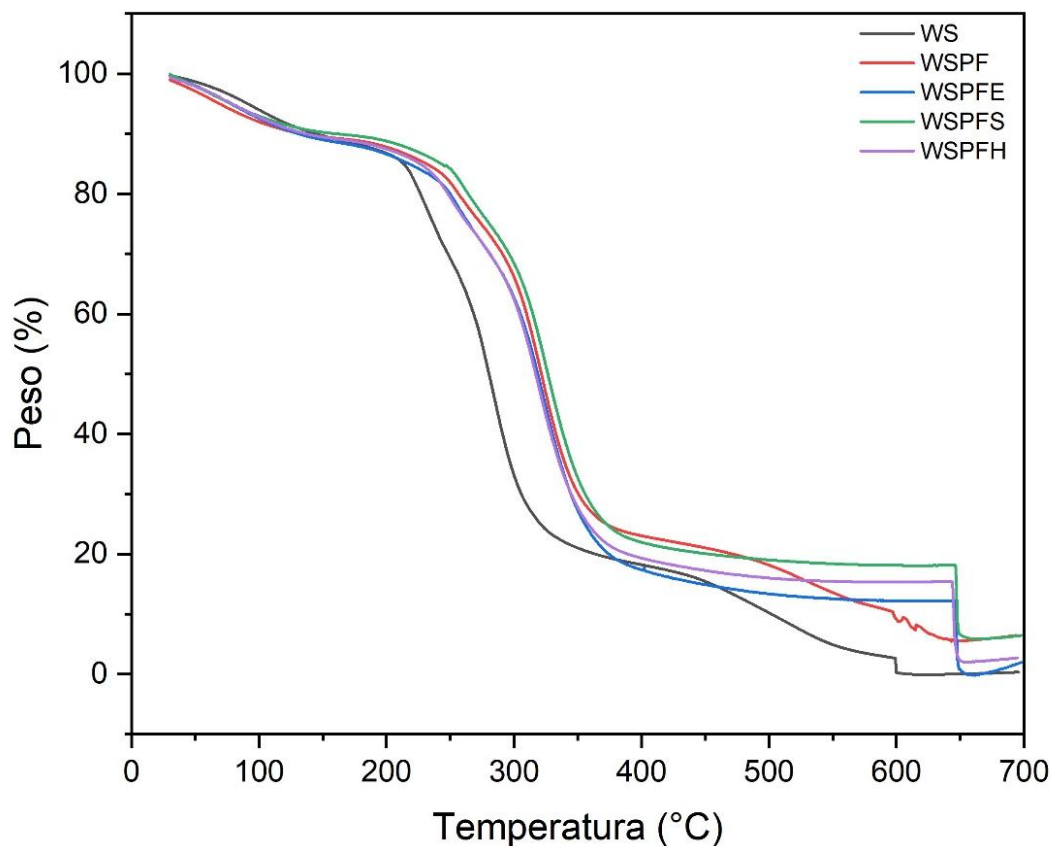


Figura 21. Termograma de las películas de almidón/cáscara de cacahuete nativa y modificada.

El análisis termogravimétrico diferencial por sus siglas en inglés (DTG), nos permitió conocer la temperatura máxima de degradación (T_{max}) de los componentes presentes de las películas WS, WSPF, WSPFE, WSPFS y WSPFH (Figura 22). Para la película WS, la T_{max} de degradación de sus componentes es: 93.62 °C, 230.29 °C y 284.75 °C atribuidas al agua, al glicerol y al almidón que conforman la película, respectivamente. Para WSPF, la T_{max} de degradación de sus componentes es: 55.60 °C, 237.29 °C, 298.11 °C y 511.84 °C atribuidas al agua disponible en la película, la hemicelulosa, la celulosa y lignina, respectivamente. Para WSPFE, WSPFS y WSPFH se registró su T_{max} en 62.80° C, 47.36 °C y 64.85° C, respectivamente, atribuido al agua presente en las películas, la segunda T_{max} de degradación en 232.34 °C, 238.51 °C y 231.32 °C de las películas WSPFE, WSPFS y WSPFH respectivamente, es atribuida a la degradación de hemicelulosa. La tercera T_{max} de

degradación atribuida a la celulosa presente en las películas WSPFE, WSPFS y WSPFH se registró en 295.03 °C, 298.11 °C y 294 °C respectivamente, siendo la lignina el último componente lignocelulósico en degradarse a una T_{max} de 530.28 °C, 527.09 °C y 534.32 °C para las películas WSPFE, WSPFS y WSPFH respectivamente. Este comportamiento de aumento en la T_{max} de las películas que contienen PF modificadas mediante plasma frío se debe que durante el proceso de gelatinización algunas moléculas del almidón lograron una fuerte interacción con los grupos apolares de C-H e hidrocarburos del etileno-estireno, así como con los grupos silanos presentes en el HMSDO, lo que limitó la interacción del almidón con las moléculas de glicerol, indicando la reducción de los enlaces -OH entre el almidón y el glicerol, y un mayor número de interacciones almidón-PF, ya que un alto número de grupos OH se asocia con una baja estabilidad térmica (Blume *et al.*, 2024).

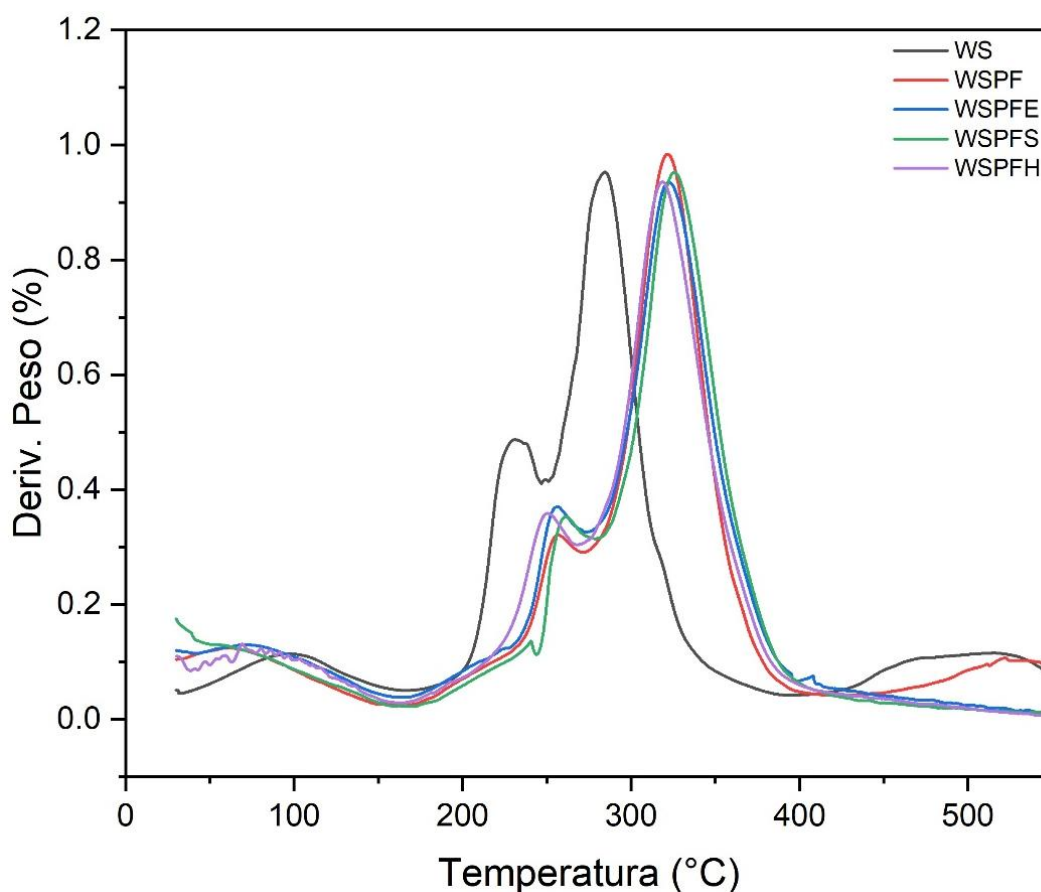


Figura 22. Termograma de la deriva del peso con respecto a la temperatura de las películas de almidón/cáscara de cacahuate nativa y modificada.

4.1.1 Caracterización física

4.1.1.1 Ángulo de contacto con el agua

El ángulo de contacto realizado a las muestras WS, WSPF, WSPFE, WSPFS y WSPFH mostró la variación de adsorción de agua con respecto al tiempo (Figura 23). La muestra WS mostró un ángulo de contacto inicial de aproximadamente de 87° , el cual disminuyó a 49° después de 5 minutos. Esta reducción indica un compartimiento hidrofílico debido a los OH disponibles del almidón y glicerol, que promueven una fuerte interacción y adsorción con el agua en la superficie de la película. Para las muestras WSPFE y WSPFS, los ángulos iniciales fueron de aproximadamente 77° y 80° , respectivamente. Transcurridos 5 minutos, ambos ángulos disminuyeron a 50° y 47° . Este comportamiento se atribuye a que el tratamiento por plasma no solo depositó un nano recubrimiento, sino que también erosionó la superficie de PF, lo que facilitó la adsorción de las moléculas de agua sobre la película. En contraste, la muestra WSPF mostró un ángulo de contacto inicial aproximadamente 91° . A los 5 minutos, el ángulo se redujo a 56° , lo que sugiere un comportamiento hidrófobo en comparación con WS, WSPFE y WSPFS. Esto se les atribuye a las moléculas lignocelulósicas ordenadas de las partículas de PF a través de la matriz de almidón, limitando la adsorción de agua sobre la película. Finalmente, la muestra WSPFH presentó el mayor comportamiento hidrófobo de todas las muestras, con un ángulo de contacto inicial aproximadamente de 93° que solo disminuyó a 65° después de 5 minutos (Han *et al.*, 2022). Este comportamiento es atribuido a una mayor dispersión de las partículas de PF a través de la matriz de almidón. Además, que el nano recubrimiento por plasma se presentó de manera más homogénea en la superficie de la partícula, lo cual lo corroboró SEM, y la presencia de grupos metilo altamente hidrófobos en las partículas de PF contribuyeron incrementaron la hidrofobicidad del material, decreciendo la adsorción de la molécula de agua sobre la superficie de la película (Khalid *et al.*, 2021).

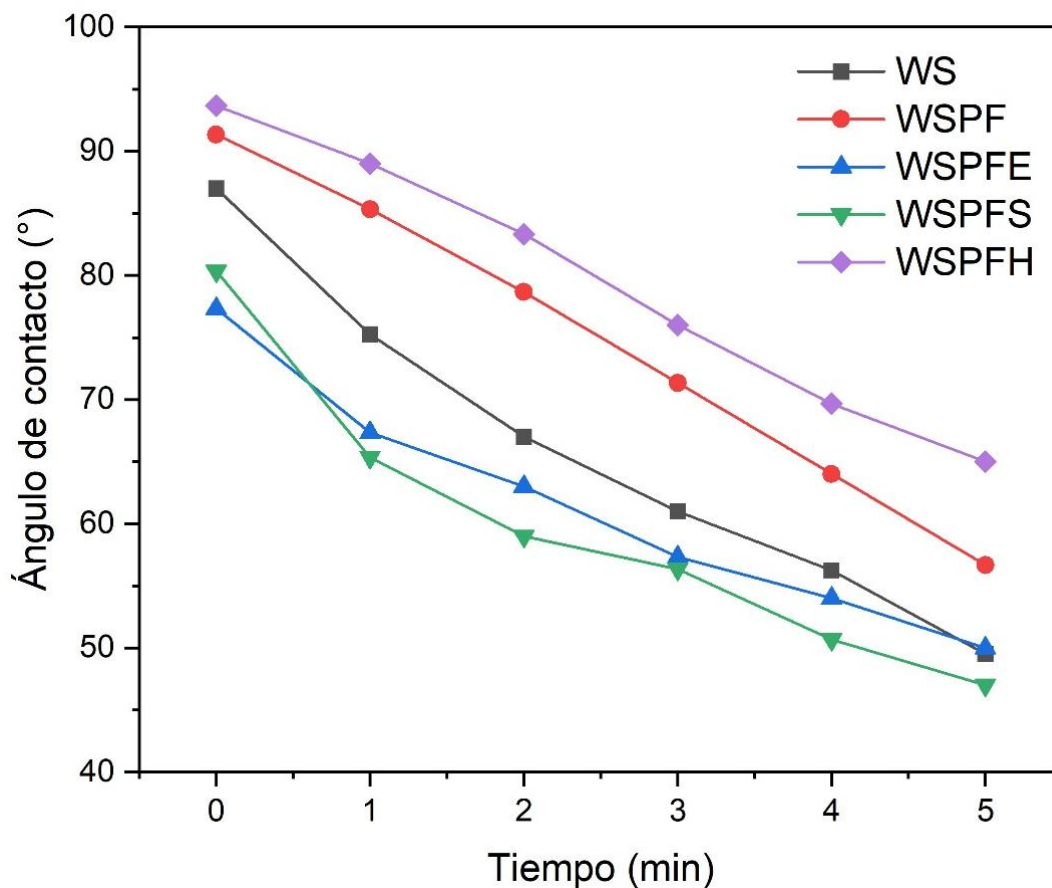


Figura 23. Gráfico de ángulo de contacto con respecto al tiempo.

4.1.1.2 Permeabilidad al vapor de agua

La permeabilidad al vapor de agua se realizó a las muestras WS, WSPF, WSPFE, WSPFS y WSPFH con la finalidad de saber la cantidad de moléculas de agua que se difunden a través de las películas (Figura 24). Para la muestra WS mostró un valor de permeabilidad al vapor de agua de $0.24 \text{ g/díam}^2\text{Pa}$, tras la inclusión de las partículas de PF nativas y modificadas los valores de permeabilidad al vapor de agua disminuyeron a $0.185 \text{ g/díam}^2\text{Pa}$, $0.16 \text{ g/díam}^2\text{Pa}$, $0.165 \text{ g/díam}^2\text{Pa}$ y $0.167 \text{ g/díam}^2\text{Pa}$ de las muestras WSPF, WSPFE, WSPFS y WSPFH, respectivamente, lo que indica que las partículas de PF limitan la cantidad de vapor de agua que pasa a través de las películas. Este comportamiento corrobora que el tratamiento por plasma frío redujo el número de grupos hidroxilos (OH) activos presentes en

PF, lo que disminuyó la capacidad de absorber y plastificar las moléculas de agua en las zonas amorfas del almidón al momento en que se realizaron las soluciones filmogénicas, dato que se corroboró en la deconvolución de los espectros de FTIR. Como resultado, se obtuvo menos hinchamiento en las estructuras del almidón y se mantuvo la interacción de las cadenas de amilopectina con PF nativa y modificadas, causando una reducción del volumen libre de la matriz polimérica; por lo tanto, la difusión del vapor de agua fue menor a través de las películas en comparación con WS. Además, al incorporar las partículas de PF resultó en una estructura más compacta en las películas debido a que las partículas promovieron un camino tortuoso obligando así a las moléculas permeables a recorrer una mayor distancia a través de las películas para su difusión (Bormashenko *et al.*, 2013).

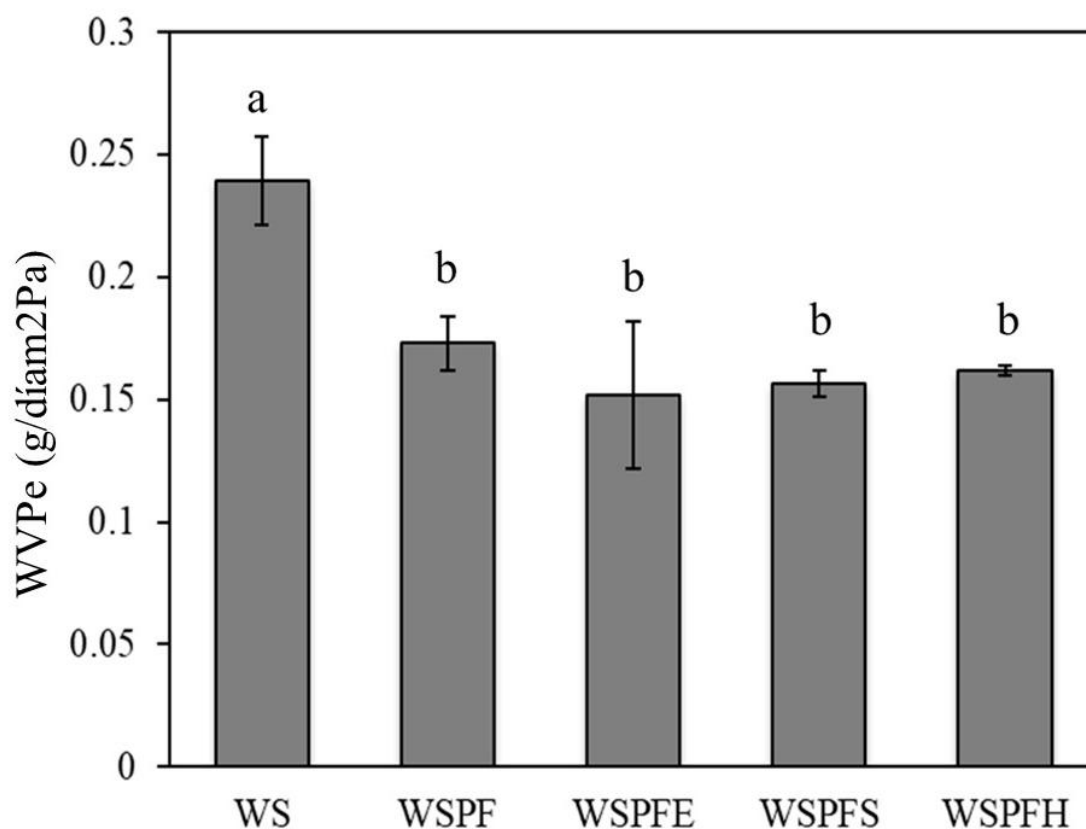


Figura 24. Gráfico de permeabilidad de vapor de agua.

4.1.1.3 Isotermas de sorción

Los isotermas de sorción de las películas de almidón/cáscara de cacahuete nativa y modificada ayudaron a predecir el comportamiento de las muestras en diferentes humedades relativas (bajas, medias y altas) (Figura 25). Para humedades relativas bajas (menos de 0.3 actividad de agua), se observó un comportamiento casi similar en las muestras, aunque la película WS con mayor absorción de humedad, debido a que su composición, está formada por materiales hidrofílicos, es decir, que tiene más grupos hidroxilos disponibles, lo que hace que tenga una mayor absorción en humedades relativas bajas (Jangchud & Chinnan, n.d.). En el caso de humedades relativas medias (entre 0.3 a 0.7 actividad de agua) las películas empiezan a presentar comportamientos diferentes; WSPF, WSPFE, WSPFS y WSPFH presentan menos absorción de agua en comparación de WS, lo que sugiere que, tras la inclusión de las partículas de PF en la película, se generó un medio tortuoso con mayor compactación, limitando la absorción de humedad. Finalmente, en humedades relativas altas (entre 0.7 a 1 de actividad de agua), se observan tres comportamientos diferentes: WS, con un contenido de humedad de 24%, presenta un comportamiento de película hidrofílica; en el caso de WSPFE, WSPFS y WSPFH, muestran valores similares entre 20 y 21%, lo que sugiere que, tras la adición de partículas de PF modificadas, no solo se generó un medio tortuoso, sino que, además, la presencia de los grupos no polares, hidrocarburos y metil en las películas WSPFE, WSPFS y WSPFH, respectivamente, limitando la absorción de la humedad. No obstante, la que presentó el valor más bajo en humedad alta fue WSPF con un valor de 19%, debido a una mayor compactación y una menor dispersión de las partículas de PF a través de la matriz polimérica de almidón ceroso, lo que impidió la absorción de humedad en la película (Limousin *et al.*, 2007).

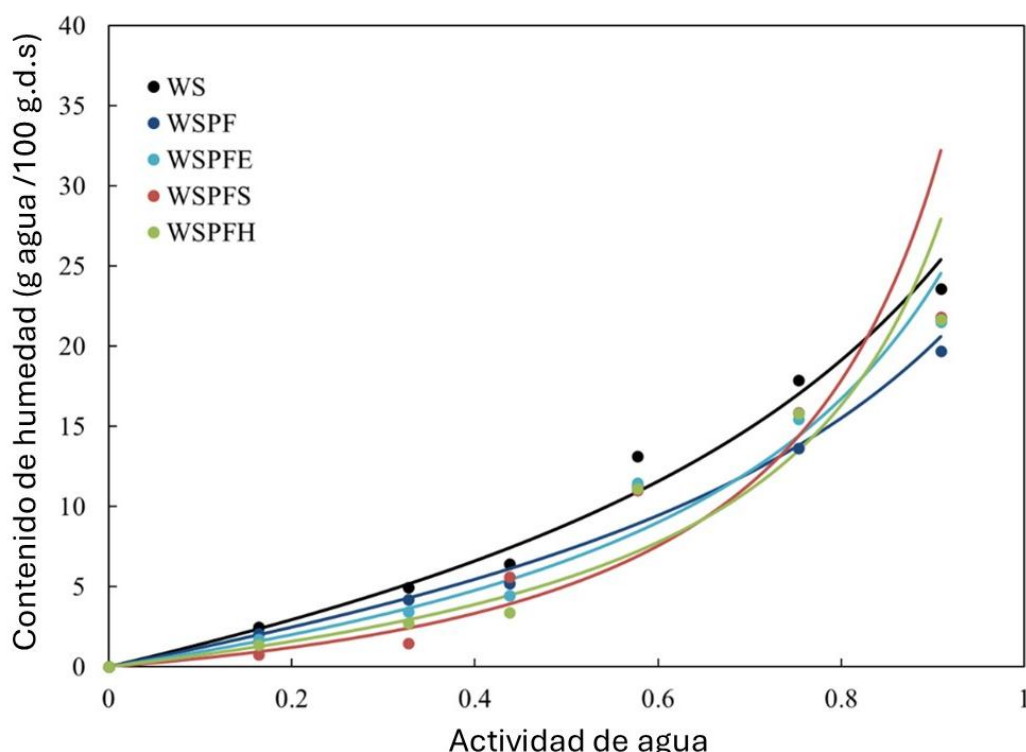


Figura 25. Gráfico de isotermas de sorción de las películas.

4.1.1.4 Porcentaje de solubilidad en agua

El porcentaje de solubilidad en agua se les realizó a las películas WS, WSPF, WSPFE, WSPFS y WSPFH con la finalidad de conocer el comportamiento en un medio acuoso y evaluar el porcentaje de disolución de las películas (Tabla 3). La película WS presentó un porcentaje de solubilidad de 26.11% comportamiento que indica la hidrofiliicidad del almidón debido a los OH disponibles en su estructura molecular facilitando la formación de puente de hidrógeno con las moléculas de agua. Para la muestra WSPF presentó un porcentaje de agua menor de solubilidad de 24.56% debido a la incorporación de las partículas de PF, lo que limita la interacción del glicerol y las cadenas moleculares del almidón. Para las muestras WSPFE, WSPFS y WSPFH el porcentaje de solubilidad disminuye a 22.98%, 22% y 21.57%, respectivamente, esto se debe a la reducción de volumen libre entre las cadenas de amilopectina y PF modificadas, lo que limita la interacción del plastificante con la matriz

polimérica, además, los grupos no polares, los grupos hidrocarburos y los grupos metilos que corresponden a WSPFE, WSPFS y WSPFH, restringen la difusión de las moléculas de agua con la matriz polimérica debido a su carácter hidrófobo de los grupos antes mencionados. Siendo los grupos metilos presentes en WSPFH los que le proporcionaron mayor hidrofobicidad a la matriz polimérica en comparación con WSPF, WSPFE y WSPFS.

Tabla 3. *Porcentaje de solubilidad de las películas de almidón/cáscara de cacahuete*

Muestra	% Solubilidad
WS	26.11±0.96
WSPF	24.56±3.04
WSPFE	22.98±5.09
WSPFS	22.00±3.96
WSPFH	21.57±3.40

4.1.1.5 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

El análisis dinámico mecánico ayudó a conocer el comportamiento viscoelástico de las películas elaboradas con almidón/cáscara de cacahuete nativa y modificada. El módulo de almacenamiento (E') evaluó la energía de deformación recuperable de las películas deformadas y midió el comportamiento elástico de las películas al ser sometidas a cambios de temperatura (Figura 26). La película WS mostró el valor más bajo de E' debido a que el glicerol promovió un alto grado de movilidad del polímero, ya que el plastificante crea un volumen libre que facilita la movilidad de las cadenas moleculares del almidón. No obstante, se observó un comportamiento opuesto en las películas que contenían partículas de PF nativa y modificada. El valor de E' de las muestras aumento de 192 MPa de la película WS, a 457 MPa para WSPF, a 470 MPa para WSPFE, a 223 MPa para WSPFS y 554 MPa para WSPFH lo que sugiere que las partículas de PF restringen el movimiento intermolecular de la cadena de amilopectina, resultado de la fuertes interacciones moleculares entre las partículas y las moléculas de almidón. Por lo tanto, la rigidez de las películas aumenta, lo que refleja un mayor valor de módulo de almacenamiento en las películas que contienen partículas de PF. La película que mostró el mayor aumento es WSPFH (de 192 a 554 MPa), lo que nos indica que las partículas de PFH tuvieron mejor dispersión en la matriz polimerica, además de tener un recubrimiento homogéneo, lo que generó una mayor superficie de contacto entre los enlaces de hidrógeno del almidón y los grupos hidroxilos de PF. Dicho comportamiento propició el acoplamiento de las partículas con la cadena de amilopectina del almidón y mantuvo las cadenas de amilopectina adyacentes separadas del glicerol, restringiendo la movilidad de la cadena y a su vez disminuyendo el volumen libre en la película (Edhirej *et al.*, 2017).

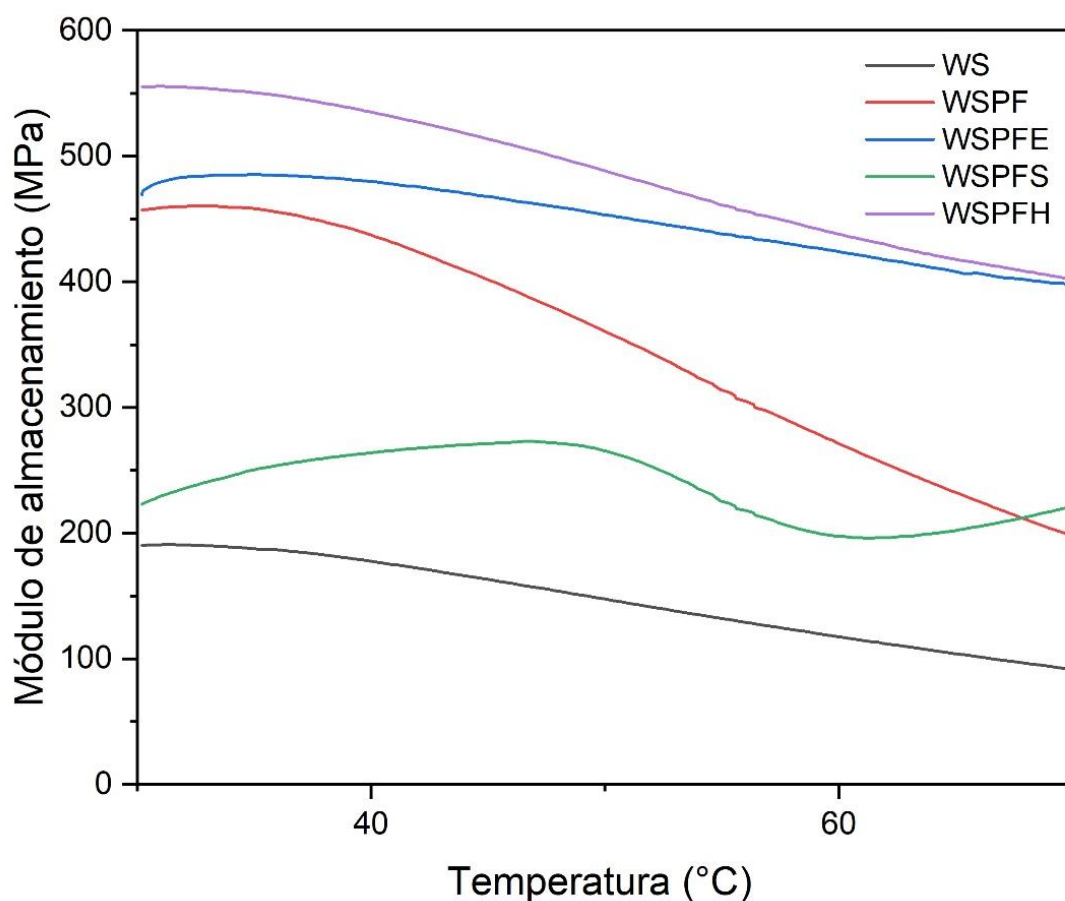


Figura 26. Gráfico del módulo de almacenamiento de las películas de almidón/cáscara de cacahuete nativa y modificada.

De igual manera, se evaluó el módulo de pérdida (E'') a las películas, el cual está relacionado con la respuesta viscosa de las películas que fluyen bajo condiciones de tensión (Figura 26). Las películas WS y WSPF mostraron que el módulo de pérdida fue disminuyendo continuamente a medida que la temperatura aumentaba, sugiriendo una alta interacción del almidón y PF con el glicerol, lo cual promovió al material disipar la energía y hacerlo térmicamente menos estable, tal como se corroboró mediante el TGA. Para el caso de WSPFE, se observa un comportamiento constante conforme va aumentando la temperatura, lo que sugiere que las partículas modificadas con plasma de etileno ayudaron a mejorar la interacción interfacial con la matriz polimérica, limitando la interacción glicerol-almidón (Soykeabkaew *et al.*, 2012). Y finalmente las películas que mostraron un mejor

comportamiento conforme aumentaba la temperatura son WSPFS y WSPFH, lo que sugiere que el recubrimiento por plasma ayudó a limitar la interacción con el glicerol y mejoró en mayor grado la interacción matriz-partículas PF. La mayor estabilidad fue observada en WSPFH, lo que sugiere que el recubrimiento homogéneo efectuado por el plasma ayudó a limitar más la interacción, debido a la presencia de los grupos metil presentes en las partículas de PFH.

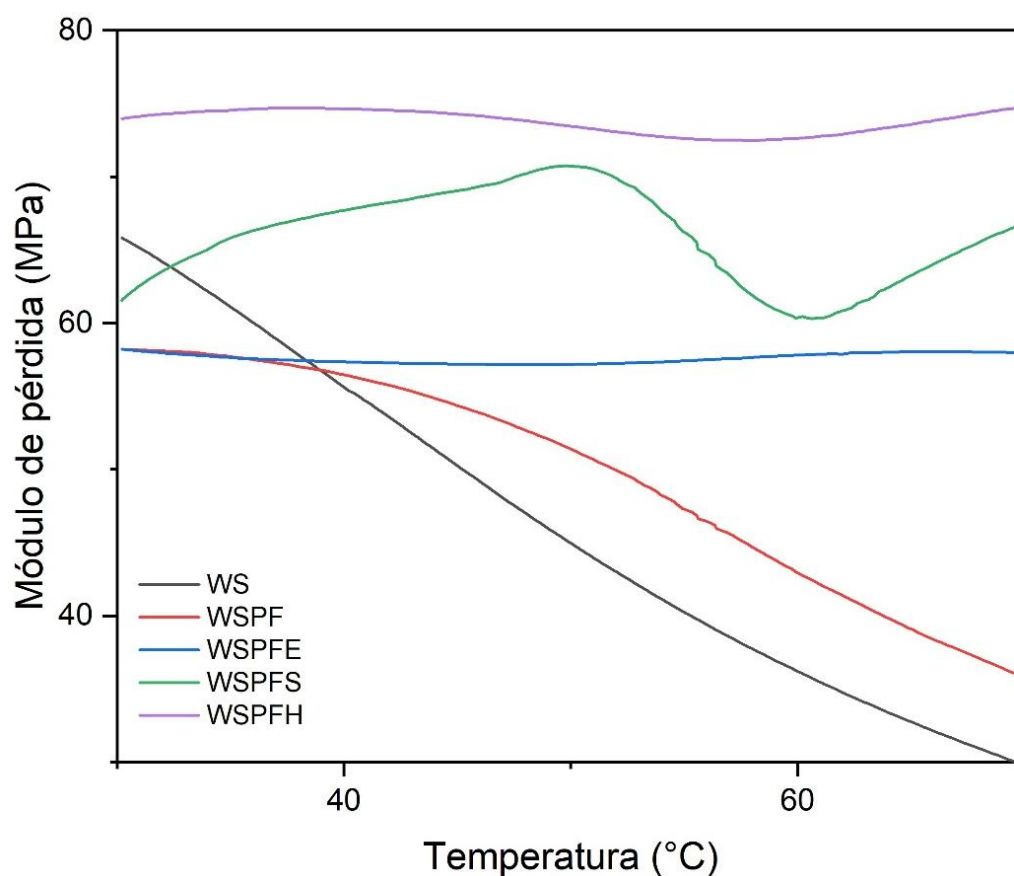


Figura 27. Gráfico del módulo de pérdida de las películas de almidón/cáscara de cacahuete nativa y modificada.

4.1.1.6 Propiedades mecánicas

La técnica de tensión a la ruptura fue llevada a cabo en las muestras WS, WSPF, WSPFE, WSPFS y WSPFH y cuyo objetivo es conocer la cantidad exacta que soportan las películas antes de romperse (Tabla 4). La muestra WS mostró un valor de tensión a la ruptura de 6.9 MPa debido a un menor entrelazamiento del almidón con las moléculas del glicerol, tras la inclusión de las partículas de PF nativa y modificadas los valores de tensión a la ruptura aumentaron a 14.8 MPa, 30.3 MPa, 34.6 MPa y 27.5 MPa para las muestras WSPF, WSPFE, WSPFS y WSPFH respectivamente. Este comportamiento es, debido a que la estructura tridimensional de la matriz de almidón abierta por efecto de las moléculas del glicerol permitió la incorporación de las partículas de PF nativa y modificadas (Joffre *et al.*, 2014). Para WSPFH la presencia de los silanos en la partícula fue lo que le dio rigidez a la película debido a los fuertes enlaces que se formaron en la modificación por plasma frío, lo cual limitó la interacción de las moléculas de glicerol con la amilopectina favoreciendo la interacción amilopectina-partículas de PFH dando como resultado mayor rigidez a la película, este comportamiento se corroboró mediante la deconvolución realizada en la caracterización FTIR. Sin embargo, los mayores valores de tensión a la ruptura los mostraron WSPFE y WSPFS debido que en la modificación por plasma no solo se presentó el mecanismo de un nano recubrimiento de los monómeros, sino que a la par se dio el mecanismo de erosión sobre las partículas de PF lo cual promovió la exposición de los grupos hidroxilos activos de la celulosa en la superficie de la fibra, lo que resultó en una buena interacción entre la fibra y la amilopectina del almidón (Sanyang *et al.*, 2015).

Tabla 4. Resultados de tensión a la ruptura de las películas.

Muestra	Tensión a la ruptura (MPa)
WS	6.9
WSPF	14.8
WSPFE	30.3
WSPFS	34.6

WSPFH	27.5
--------------	------

Un comportamiento similar se observó en los valores de módulo de Young (Tabla 5), los cuales incrementaron de 1006.1 MPa en la muestra control hasta 1248.9 (WSPF) MPa, 2117.9 (WSPFE)MPa, 2337.4 (WSPFS) MPa y 2209.8 (WSPFH) MPa. Este comportamiento fue más significativo en las muestras que contenían partículas modificadas debido a que hubo una transferencia efectiva de tensión desde la matriz de almidón a las partículas de PF modificadas contribuyendo a un efecto de refuerzo, se lograron formar enlaces no polares, hidro carbonatados y enlaces silicio-oxígeno presentes en WSPFE, WSPFS y WSPFH dando más rigidez a las películas(Ali *et al.*, 2017).

Tabla 5. Resultados de módulo de Young de las películas.

Muestra	Módulo de Young (MPa)
WS	1006.1
WSPF	1248.9
WSPFE	2177.9
WSPFS	2337.4
WSPFH	2209.8

Sin embargo, para el caso del porcentaje de elongación se obtuvo un comportamiento contrario. Debido a que este disminuye significativamente en todas las películas que contiene las partículas de PF nativa y modificadas (Tabla 6), lo que sugiere que, durante el proceso de elaboración de las películas las interacciones intermoleculares entre el almidón y el glicerol fueron menores en comparación con WS, siendo el valor más alto. Además, esto indica que, una vez superada la deformación elástica de las películas, las fases se empiezan a desprender y las partículas se convierten en concentradoras de tensión provocando así la ruptura del material (Chiumarelli *et.al.*, 2014). Esta disminución podría estar asociada a la restricción de

las interacciones entre el almidón y las cadenas plastificadas por las partículas PF, lo que resulta en una disminución de los sitios activos disponibles para la plastificación del glicerol, lo que limita la flexibilidad de la cadena de amilopectina proporcionando baja extensibilidad a las películas base almidón ceroso.

Tabla 6. Resultados del porcentaje de elongación de las películas.

Muestra	% de Elongación
WS	14.13
WSPF	1.23
WSPFE	1.93
WSPFS	2.01
WSPFH	1.67

Capítulo V. Conclusiones

Se obtuvieron películas compuestas de almidón ceroso/cáscara de cacahuete nativa y modificada. La modificación física mediante plasma frío permitió estudiar los cambios en las propiedades de la cáscara de cacahuete. El uso de distintos monómeros hidrófobos modificó en diferente grado a las partículas PF, debido a la diferencia en la estructura química de los monómeros. Es decir, la fuerza de ionización de las moléculas varió dependiendo el tipo de enlaces presentes. Mediante la técnica SEM, se observó que la modificación por plasma frío recubrió en diferente grado a las partículas de PF. Sin embargo, al incorporar las partículas de PF a la matriz polimérica de almidón ceroso, independientemente del grado de modificación, se observó una buena interacción interfacial matriz-refuerzo.

Esto dio como resultado un material compuesto, con propiedades de barrera al agua y mecánicas mejoradas en comparación con el control. El uso de monómeros hidrófobos ayudó a reducir la hidrofiliidad de la matriz polimérica y de plastificante, desplazando la interacción del plastificante y reduciendo el volumen libre que el glicerol generaba, lo cual disminuyó la afinidad por el agua. Estos resultados se corroboraron mediante la deconvolución de los espectros obtenidos mediante FTIR.

Además de la alta interacción de las partículas PF con la matriz polimérica, otro factor que ayudó a la disminución de la hidrofiliidad fue la presencia de grupos apolares, hidrocarburos y metilos presentes en el etileno, estireno y HMDSO, respectivamente. Las técnicas que ayudaron a sustentarlo fueron ángulo de contacto, permeabilidad al vapor de agua y la solubilidad en agua. De igual manera, en las pruebas mecánicas, se observó un aumento significativo en los valores de dichas técnicas debido a la formación de enlaces covalentes que volvieron más resistentes a las películas WSPFE y WSPFS, para el caso de WSPFH la presencia de la molécula de silicio fue lo que proporciono mayor rigidez a las películas, debido a los fuertes enlaces que generados por esta molécula.

En virtud de lo estudiado, se ha podido establecer que la modificación física del plasma frío a la cáscara de cacahuete mejoró la adhesión interfacial y reforzó la matriz polimérica de

almidón ceroso, obteniendo un material compuesto con propiedades estructurales, de barrera al agua y mecánicas incrementadas. Lo cual se corroboró con las distintas técnicas de caracterización realizadas tanto a las partículas de PF como a las películas reforzadas con PF, además durante la modificación realizada no se generó residuos tóxicos

Perspectivas

Si bien aún queda un largo camino por recorrer para la implementación de un biomaterial, esta investigación ayuda a entender la ciencia básica del mecanismo de acción del plasma frío sobre la cáscara de cacahuete, implementando distintos monómeros, para que en investigaciones futuras esta información pueda ser de utilidad para la implementación a nivel industrial, con la finalidad de obtener un producto que pueda competir con los polímeros sintéticos. Además, sería interesante implementar una perspectiva multidisciplinaria en la que se complemente el presente trabajo con estudios de sustentabilidad y costos de fabricación.

Bibliografía

- Abdulkhani, A., Hojati Marvast, E., Ashori, A., & Karimi, A. N. (2013). Effects of dissolution of some lignocellulosic materials with ionic liquids as green solvents on mechanical and physical properties of composite films. *Carbohydrate Polymers*, 95(1), 57–63. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2013.02.040>
- Agyei-Tuffour, B., Asante, J. T., Nyankson, E., Dodoo-Arhin, D., Oteng-Peprah, M., Azeko, S. T., Azeko, A. S., Oyewole, O. K., & Yaya, A. (2021). Comparative analyses of rice husk cellulose fiber and kaolin particulate reinforced thermoplastic cassava starch biocomposites using the solution casting technique. *Polymer Composites*, 42(7), 3216–3230. <https://doi.org/10.1002/PC.26052>;SUBPAGE:STRING:FULL
- Alanis, A., Valdés, J. H., María Guadalupe, N. V., Lopez, R., Mendoza, R., Mathew, A. P., Díaz De León, R., & Valencia, L. (2019). Plasma surface-modification of cellulose nanocrystals: a green alternative towards mechanical reinforcement of ABS. *RSC Advances*, 9(30), 17417–17424. <https://doi.org/10.1039/C9RA02451D>
- Ali, A., Yu, L., Liu, H., Khalid, S., Meng, L., & Chen, L. (2017). Preparation and characterization of starch-based composite films reinforced by corn and wheat hulls. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(32), 45159. <https://doi.org/10.1002/APP.45159>
- Arpitha, G. R., Verma, A., Sanjay, M. R., Gorbatyuk, S., Khan, A., Sobahi, T. R., Asiri, A. M., & Siengchin, S. (2022). Bio-composite film from corn starch based vetiver cellulose. *Journal of Natural Fibers*, 19(16), 14634–14644. <https://doi.org/10.1080/15440478.2022.2068174>;REQUESTEDJOURNAL:JOURNAL:WJNF20;WGROU:STRING:PUBLICATION
- Asrofi, M., Abrial, H., Putra, Y. K., Sapuan, S. M., & Kim, H. J. (2018). Effect of duration of sonication during gelatinization on properties of tapioca starch water hyacinth fiber biocomposite. *International Journal of Biological Macromolecules*, 108, 167–176. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2017.11.165>
- Baranwal, J., Barse, B., Fais, A., Delogu, G. L., & Kumar, A. (2022). Biopolymer: A Sustainable Material for Food and Medical Applications. *Polymers* 2022, Vol. 14, Page 983, 14(5), 983. <https://doi.org/10.3390/POLYM14050983>
- Barison, A., Biswas, R. G., Ning, P., Kock, F. V. C., Soong, R., Di Medeiros, M. C. B., Simpson, A., & Lião, L. M. (2022). Introducing comprehensive multiphase NMR for the analysis of food: Understanding the hydrothermal treatment of starch-based foods. *Food Chemistry*, 397. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133800>

- Bertóti, I., Mohai, M., Tóth, A., & Ujvári, T. (2007). Nitrogen-PBII modification of ultra-high molecular weight polyethylene: Composition, structure and nanomechanical properties. *Surface and Coatings Technology*, 201(15), 6839–6842. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2006.09.022>
- Blazek, J., & Gilbert, E. P. (2011). Application of small-angle X-ray and neutron scattering techniques to the characterisation of starch structure: A review. In *Carbohydrate Polymers* (Vol. 85, Issue 2, pp. 281–293). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.02.041>
- Blume, W. R., Beltrami, L. V. R., Francisquetti, E. L., Zattera, A. J., Hansen, B., Catto, A. L., & Borsoi, C. (2024). Effects of different plasticizers on the physicochemical properties of cellulose nanocrystals-reinforced corn starch films. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 41(1), 371–383. <https://doi.org/10.1007/S43153-023-00340-Z/METRICS>
- Bormashenko, E., Chaniel, G., & Gryniov, R. (2013). Towards understanding hydrophobic recovery of plasma treated polymers: Storing in high polarity liquids suppresses hydrophobic recovery. *Applied Surface Science*, 273, 549–553. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2013.02.078>
- Cheng, Y. C., Hsiao, C. P., Liu, Y. H., Yang, C. H., Chiang, C. Y., Lin, T. R., Yang, Y. W., & Wu, J. S. (2018). Enhancing adhesion and polymerization of lipase-plasma-polymerized-ethylene coatings deposited with planar dielectric-barrier-discharge-type aerosol-assisted atmospheric-pressure plasma system. *Plasma Processes and Polymers*, 15(4), 1700173. <https://doi.org/10.1002/PPAP.201700173;WGROU:STRING:PUBLICATION>
- Chinta, J. P. (2017). Coinage metal nanoparticles based colorimetric assays for natural amino acids: A review of recent developments. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 248, 733–752. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.04.028>
- Chiumarelli, M., & Hubinger, M. D. (2014). Evaluation of edible films and coatings formulated with cassava starch, glycerol, carnauba wax and stearic acid. *Food Hydrocolloids*, 38, 20–27. <https://doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2013.11.013>
- Correia, P., Cruz-Lopes, L., & Beirão-da-Costa, L. (2012). Morphology and structure of chestnut starch isolated by alkali and enzymatic methods. *Food Hydrocolloids*, 28(2), 313–319. <https://doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2011.12.013>
- Cruz, J., & Figueiro, R. (2016). Surface Modification of Natural Fibers: A Review. *Procedia Engineering*, 155, 285–288. <https://doi.org/10.1016/J.PROENG.2016.08.030>
- Cruz-Tirado, J. P., Vejarano, R., Tapia-Blácido, D. R., Barraza-Jáuregui, G., & Siche, R. (2019). Biodegradable foam tray based on starches isolated from different Peruvian species.

International Journal of Biological Macromolecules, 125, 800–807.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.111>

Dimitrakellis, P., & Gogolides, E. (2018). Atmospheric plasma etching of polymers: A palette of applications in cleaning/ashing, pattern formation, nanotexturing and superhydrophobic surface fabrication. *Microelectronic Engineering*, 194, 109–115.
<https://doi.org/10.1016/J.MEE.2018.03.017>

Dimri, R., Mall, S., Sinha, S., Joshi, N. C., Bhatnagar, P., Sharma, R., Kumar, V., & Gururani, P. (2023). Role of microalgae as a sustainable alternative of biopolymers and its application in industries. In *Plant Science Today* (Vol. 10, pp. 8–18). Horizon e-Publishing Group.
<https://doi.org/10.14719/pst.2460>

Edhirej, A., Sapuan, S. M., Jawaid, M., & Zahari, N. I. (2017). Effect of various plasticizers and concentration on the physical, thermal, mechanical, and structural properties of cassava-starch-based films. *Starch/Staerke*, 69(1–2), 1500366.
<https://doi.org/10.1002/STAR.201500366;CTYPE:STRING:JOURNAL>

Eduardo, S. R., Dávila-Guzmán, N. E., & Margarita, L. C. (2022). Agro-wastes as precursors of biochar, a cleaner adsorbent to remove pollutants from aqueous solutions. *Biomass-Derived Materials for Environmental Applications*, 349–376. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91914-2.00001-5>

Elfaleh, I., Abbassi, F., Habibi, M., Ahmad, F., Guedri, M., Nasri, M., & Garnier, C. (2023). A comprehensive review of natural fibers and their composites: An eco-friendly alternative to conventional materials. *Results in Engineering*, 19, 101271.
<https://doi.org/10.1016/J.RINENG.2023.101271>

Espinoza Bazurto, J. R., & León Ríos, K. S. (2017). *Obtención de papel a partir de la cáscara de maní (Arachis hypogaea)*. Universidad de Guayaquil, Facultad de Ingeniería Química.
<http://repositorio.ug.edu.ec/handle/redug/18245>

Gapsari, F., Kartikowati, C. W., Madurani, K. A., Harmayanti, A., & Sulaiman, A. M. (2025). Enhanced PVA-bioplastic membranes with nanocellulose and hydroxyapatite derived from blood clam shells. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 23.
<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2024.101035>

García-Padilla, E. E., Neira-Velázquez, M. G., Soria-Arguello, G., Kú-Herrera, J. J., Narro-Céspedes, R. I., Cuellar-Gaona, C. G., & Ortiz-Rodríguez, J. C. (2024). Enhancing polyethylene-based nanocomposites through ethylene plasma polymerization of carbon nanotubes and sequential ultrasound dispersion with melt mixing method. *Journal of Applied Polymer Science*, 141(46), e56240. <https://doi.org/10.1002/APP.56240>

- González, K., Retegi, A., González, A., Eceiza, A., & Gabilondo, N. (2015). Starch and cellulose nanocrystals together into thermoplastic starch bionanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 117, 83–90. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2014.09.055>
- Gupta, U. S., & Tiwari, S. (2024). Mechanical and surface characterization of sisal fibers after cold glow discharge argon plasma treatment. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(8), 9163–9177. <https://doi.org/10.1007/S13399-022-03247-W/FIGURES/10>
- Hajiha, H., & Sain, M. (2015). The use of sugarcane bagasse fibres as reinforcements in composites. *Biofiber Reinforcements in Composite Materials*, 525–549. <https://doi.org/10.1533/9781782421276.4.525>
- Han, L., Liu, R., Wang, H., Hu, B., Qiu, M., & Zhang, H. (2022). Efficient adsorption of nitrate and phosphate from wastewater by the cost-effective Mg/Ca bimetallic oxide composites functionalized peanut shell. *Desalination and Water Treatment*, 261, 159–169. <https://doi.org/10.5004/DWT.2022.28503>
- Hanashiro, I., Ikeda, I., Honda, O., Kawasaki, S., Fujimori, K., & Takeda, Y. (2004). Molecular structures and some properties of starches from propagules of mangrove species. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 309(2), 141–154. <https://doi.org/10.1016/J.JEMBE.2004.03.014>
- He, W., & Wei, C. (2017). Progress in C-type starches from different plant sources. *Food Hydrocolloids*, 73, 162–175. <https://doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2017.07.003>
- Jangchud, A., & Chinnan, M. S. (n.d.). *Properties of Peanut Protein Film: Sorption Isotherm and Plasticizer Effect* (Vol. 32). www.idealibrary.com
- Jayarathna, S., Andersson, M., & Andersson, R. (2022). Recent Advances in Starch-Based Blends and Composites for Bioplastics Applications. *Polymers* 2022, Vol. 14, Page 4557, 14(21), 4557. <https://doi.org/10.3390/POLYM14214557>
- Ji, Y. Y., Hong, Y. C., Lee, S. H., Kim, S. D., & Kim, S. S. (2008). Formation of super-hydrophobic and water-repellency surface with hexamethyldisiloxane (HMDSO) coating on polyethyleneterephthalate fiber by atmospheric pressure plasma polymerization. *Surface and Coatings Technology*, 202(22–23), 5663–5667. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2008.06.151>
- Joffre, T., Miettinen, A., Wernersson, E. L. G., Isaksson, P., & Gamstedt, E. K. (2014). Effects of defects on the tensile strength of short-fibre composite materials. *Mechanics of Materials*, 75, 125–134. <https://doi.org/10.1016/J.MECHMAT.2014.04.003>

- Kazemi, H., Mighri, F., & Rodrigue, D. (2022). A Review of Rubber Biocomposites Reinforced with Lignocellulosic Fillers. *Journal of Composites Science* 2022, Vol. 6, Page 183, 6(7), 183. <https://doi.org/10.3390/JCS6070183>
- Khalid, M. Y., Al Rashid, A., Arif, Z. U., Ahmed, W., Arshad, H., & Zaidi, A. A. (2021a). Natural fiber reinforced composites: Sustainable materials for emerging applications. In *Results in Engineering* (Vol. 11). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2021.100263>
- Khalid, M. Y., Al Rashid, A., Arif, Z. U., Ahmed, W., Arshad, H., & Zaidi, A. A. (2021b). Natural fiber reinforced composites: Sustainable materials for emerging applications. In *Results in Engineering* (Vol. 11). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2021.100263>
- Klébert, S., Mohai, M., & Csiszár, E. (2022). Can Plasma Surface Treatment Replace Traditional Wood Modification Methods? *Coatings* 2022, Vol. 12, Page 487, 12(4), 487. <https://doi.org/10.3390/COATINGS12040487>
- Kou, T., Song, J., Liu, M., & Fang, G. (2022). Effect of Amylose and Crystallinity Pattern on the Gelatinization Behavior of Cross-Linked Starches. *Polymers*, 14(14). <https://doi.org/10.3390/polym14142870>
- Lakshmaiya, N., Karthick, M., Bhaskar, K., Chukka, N. D. K. R., Ross, N. S., & Maranan, R. (2025). Development of eco friendly hybrid nanocomposites with improved antibacterial and mechanical properties through NaOH treated natural fibers. *Results in Engineering*, 26, 104996. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.104996>
- Laroque, D. A., Seó, S. T., Valencia, G. A., Laurindo, J. B., & Carciofi, B. A. M. (2022). Cold plasma in food processing: Design, mechanisms, and application. In *Journal of Food Engineering* (Vol. 312). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2021.110748>
- Lee, K. Y., Aitomäki, Y., Berglund, L. A., Oksman, K., & Bismarck, A. (2014). On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. In *Composites Science and Technology* (Vol. 105, pp. 15–27). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.08.032>
- Li, X., Gao, W., Wang, Y., Jiang, Q., & Huang, L. (2011). Granule structural, crystalline, and thermal changes in native Chinese yam starch after hydrolysis with two different enzymes— α -amylase and gluco-amylase. *Starch - Stärke*, 63(2), 75–82. <https://doi.org/10.1002/STAR.201000104>
- Li, Z., & Wei, C. (2020). Morphology, structure, properties and applications of starch ghost: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 163, 2084–2096. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2020.09.077>

- Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., & Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. In *Applied Geochemistry* (Vol. 22, Issue 2, pp. 249–275). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>
- Ma, Z., Yin, X., Chang, D., Hu, X., & Boye, J. I. (2018). Long- and short-range structural characteristics of pea starch modified by autoclaving, α -amylolysis, and pullulanase debranching. *International Journal of Biological Macromolecules*, 120, 650–656. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2018.08.132>
- Machado, C. M., Benelli, P., & Tessaro, I. C. (2020). Study of interactions between cassava starch and peanut skin on biodegradable foams. *International Journal of Biological Macromolecules*, 147, 1343–1353. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.098>
- Mayilswamy, N., & Kandasubramanian, B. (2022). Green composites prepared from soy protein, polylactic acid (PLA), starch, cellulose, chitin: a review. In *Emergent Materials* (Vol. 5, Issue 3, pp. 727–753). Springer Nature. <https://doi.org/10.1007/s42247-022-00354-2>
- Mendes, F. R. S., Bastos, M. S. R., Mendes, L. G., Silva, A. R. A., Sousa, F. D., Monteiro-Moreira, A. C. O., Cheng, H. N., Biswas, A., & Moreira, R. A. (2017). Preparation and evaluation of hemicellulose films and their blends. *Food Hydrocolloids*, 70, 181–190. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.03.037>
- Molina, L., 12056, C. P., Lima, P., Martínez, P., Peña, F., Gómez, Y., Vargas, G., & Velezmoro, C. (2019). PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS, FUNCIONALES Y ESTRUCTURALES DE ALMIDONES NATIVOS Y ACETILADOS OBTENIDOS A PARTIR DE LA PAPA (*Solanum tuberosum*) var. “ÚNICA.” In *Rev Soc Quím Perú* (Vol. 85, Issue 3).
- Neira-Velázquez, M. G., Ramos-Devalle, L. F., Hernández-Hernández, E., Ponce-Pedraza, A., Solís-Rosales, S. G., Sánchez-Valdez, S., Bartolo-Pérez, P., & González-González, V. A. (2011). Surface modification of nanoclays by plasma polymerization of ethylene. *Plasma Processes and Polymers*, 8(9), 842–849. <https://doi.org/10.1002/PPAP.201000162>; JOURNAL: JOURNAL:16128869; PAGE: STRIN G: ARTICLE/CHAPTER
- Ornaghi, H. L., Ornaghi, F. G., Neves, R. M., Monticeli, F., & Bianchi, O. (2020). Mechanisms involved in thermal degradation of lignocellulosic fibers: a survey based on chemical composition. *Cellulose*, 27(9), 4949–4961. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03132-7>
- Pączkowski, P., Puszka, A., & Gawdzik, B. (2021). Effect of Eco-Friendly Peanut Shell Powder on the Chemical Resistance, Physical, Thermal, and Thermomechanical Properties of

Unsaturated Polyester Resin Composites. *Polymers*, 13(21), 3690. <https://doi.org/10.3390/POLYM13213690>

Pérez, S., & Bertoft, E. (2010). The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. In *Starch/Staerke* (Vol. 62, Issue 8, pp. 389–420). <https://doi.org/10.1002/star.201000013>

Pérez-Pacheco, E., Canto-Pinto, J. C., Moo-Huchin, V. M., Estrada-Mota, I. A., Estrada-León, R. J., & Chel-Guerrero, L. (2016). Thermoplastic Starch (TPS)-Cellulosic Fibers Composites: Mechanical Properties and Water Vapor Barrier: A Review. *Composites from Renewable and Sustainable Materials*. <https://doi.org/10.5772/65397>

Pozo, C., Rodríguez-Llamazares, S., Bouza, R., Barral, L., Castaño, J., Müller, N., & Restrepo, I. (2018). Study of the structural order of native starch granules using combined FTIR and XRD analysis. *Journal of Polymer Research*, 25(12), 1–8. <https://doi.org/10.1007/S10965-018-1651-Y/FIGURES/4>

Ramamoorthy, S. K., Skrifvars, M., & Persson, A. (2015). A review of natural fibers used in biocomposites: Plant, animal and regenerated cellulose fibers. In *Polymer Reviews* (Vol. 55, Issue 1, pp. 107–162). Taylor and Francis Inc. <https://doi.org/10.1080/15583724.2014.971124>

Rudin, A., & Choi, P. (2013). Biopolymers. *The Elements of Polymer Science & Engineering*, 521–535. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382178-2.00013-4>

Sanyang, M. L., Sapuan, S. M., Jawaid, M., Ishak, M. R., & Sahari, J. (2015). Effect of Plasticizer Type and Concentration on Tensile, Thermal and Barrier Properties of Biodegradable Films Based on Sugar Palm (*Arenga pinnata*) Starch. *Polymers 2015*, Vol. 7, Pages 1106-1124, 7(6), 1106–1124. <https://doi.org/10.3390/POLYM7061106>

Schutz, G. F., Alves, R. M. V., & Vieira, R. P. (2023). Development of Starch-Based Films Reinforced with Coffee Husks for Packaging Applications. *Journal of Polymers and the Environment*, 31(5), 1955–1966. <https://doi.org/10.1007/s10924-022-02733-6>

Shahdan, D., Rosli, N. A., Chen, R. S., Ahmad, S., & Gan, S. (2023). Strategies for strengthening toughened poly(lactic acid) blend via natural reinforcement with enhanced biodegradability: A review. In *International Journal of Biological Macromolecules* (Vol. 251). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126214>

Sifuentes-Nieves, I., Yáñez Macías, R., Neira Velázquez, G., Velázquez, G., Garcia Hernandez, Z., Gonzalez Morones, P., & Hernández-Hernández, E. (2021). Biobased sustainable materials made from starch and plasma/ultrasound modified Agave fibers: Structural and

- water barrier performance. *International Journal of Biological Macromolecules*, 193, 2374–2381. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.11.071>
- Sifuentes-Nieves, I., Yáñez-Macías, R., Flores-Silva, P. C., Gonzalez-Morones, P., Gallardo-Vega, C. A., Ramírez-Vargas, E., & Hernández-Hernández, E. (2023). Ultrasound/Plasma-Modified Agave Fibers as Alternative Eco-sustainable Raw Material to Reinforce Starch-Based Films. *Journal of Polymers and the Environment*, 31(2), 595–607. <https://doi.org/10.1007/s10924-022-02645-5>
- Singh, N. K., Baranwal, J., Pati, S., Barse, B., Khan, R. H., & Kumar, A. (2023). Application of plant products in the synthesis and functionalisation of biopolymers. *International Journal of Biological Macromolecules*, 237. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124174>
- Soykeabkaew, N., Laosat, N., Ngaokla, A., Yodsuwan, N., & Tunkasiri, T. (2012). Reinforcing potential of micro- and nano-sized fibers in the starch-based biocomposites. *Composites Science and Technology*, 72(7), 845–852. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2012.02.015>
- Tanasă, F., Nechifor, M., Teacă, C. A., & Stanciu, M. C. (2022). Physical methods for the modification of the natural fibers surfaces. *Surface Treatment Methods of Natural Fibres and Their Effects on Biocomposites*, 125–146. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821863-1.00006-5>
- Tecnología de los plásticos. (2013, July). *Polimerización / Tecnología de los Plásticos*. <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2013/07/polimerizacion.html>
- Thapliyal, D., Verma, S., Sen, P., Kumar, R., Thakur, A., Tiwari, A. K., Singh, D., Verros, G. D., & Arya, R. K. (2023). Natural Fibers Composites: Origin, Importance, Consumption Pattern, and Challenges †. In *Journal of Composites Science* (Vol. 7, Issue 12). Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI). <https://doi.org/10.3390/jcs7120506>
- Thomas, S., Ajitha, A. R., Chirayil, C. J., & Thomas, B. (2023). Handbook of Biopolymers. *Handbook of Biopolymers*, 1–1543. <https://doi.org/10.1007/978-981-19-0710-4>
- Udayakumar, G. P., Muthusamy, S., Selvaganesh, B., Sivarajasekar, N., Rambabu, K., Banat, F., Sivamani, S., Sivakumar, N., Hosseini-Bandegharai, A., & Show, P. L. (2021). Biopolymers and composites: Properties, characterization and their applications in food, medical and pharmaceutical industries. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105322. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.105322>

- Varilla, C., Marcone, M., & Annor, G. A. (2020). Potential of cold plasma technology in ensuring the safety of foods and agricultural produce: A review. In *Foods* (Vol. 9, Issue 10). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/foods9101435>
- Wang, M., & Zhao, Q. (2019). Biomedical composites. *Encyclopedia of Biomedical Engineering*, 1–3, 34–52. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801238-3.99868-4>
- Zelege, T. S., Yihun, F. A., Ayana, M. T., Kassa, M. T., & Alemante, M. F. (2023). Enhancing the Thermo-Mechanical Properties of Thermoplastic Starch Films Using Rice Straw Fibers as Reinforcement. *Chemistry Africa*, 6(5), 2321–2329. <https://doi.org/10.1007/S42250-023-00584-9>

“Lis de Veracruz: Arte, Ciencia, Luz”

www.uv.mx

