



Universidad Nacional  
de San Martín



Instituto de  
Calidad Industrial  
INCALIN\_UNSAM

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN MARTÍN

INSTITUTO DE CALIDAD INDUSTRIAL

**DISEÑO DE PROTOTIPOS PARA APLICACIONES  
AGROINDUSTRIALES A PARTIR DE MATERIALES  
BIOBASADOS Y/O BIODEGRADABLES**

Trabajo de Tesis para optar por el título de  
Doctor en Calidad e Innovación Industrial

Por:

Edgar Darío Díaz Díaz

Directores de Tesis: Dra. Silvia Goyanes  
Dr. Alex López Córdoba

Lugar de Trabajo: Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos (LP&MC),  
Departamento de Física, Instituto de Física de Buenos Aires (IFIBA-  
CONICET), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de  
Buenos Aires,



**INTI**

**Instituto Nacional  
de Tecnología Industrial**



## Resumen

Los plásticos convencionales han sido ampliamente utilizados en actividades agroindustriales. Sin embargo, los efectos ambientales asociados a su acumulación han motivado el desarrollo de alternativas más sostenibles. En este contexto, esta tesis doctoral evaluó el potencial de materiales biobasados y/o biodegradables en suelo como el alginato de sodio, el almidón de papa y el poli(butilén adipato-co-tereftalato) (PBAT) para el desarrollo de prototipos con aplicaciones agroindustriales, enfocados en la conservación poscosecha de frutas y el uso eficiente de fertilizantes.

Se formularon recubrimientos comestibles activos a base de alginato con carvacrol y almidón de papa con ácido salicílico, los cuales contribuyeron a la conservación de arándanos y frutillas, al reducir la tasa respiratoria, la pérdida de peso y el ablandamiento. Además, se desarrollaron películas biodegradables mediante casting y extrusión seguida de termocompresión. En las películas obtenidas por casting, la incorporación de ácido salicílico mejoró significativamente las propiedades mecánicas, ópticas y de barrera del almidón de papa, sin comprometer su biodegradabilidad ni generar efectos ecotóxicos. En el caso del procesamiento mediante extrusión seguida por termocompresión, se evaluaron almidones de distintas fuentes botánicas (papa, mandioca, arveja y poroto), siendo el almidón de papa el que mostró mejor procesabilidad y compatibilidad con las condiciones de procesamiento evaluadas.

Por otro lado, se obtuvieron mallas electroestiradas de PBAT con diámetros entre 100 y 300 nm, que fueron integradas como capas funcionales en sobres multicapa junto con películas de TPS y friselina. Estos sobres, cargados con carbón activado y zeolita, permitieron conservar la calidad de bananas durante el almacenamiento. Finalmente, se formularon películas biodegradables TPS/PBAT cargadas con urea como fertilizante modelo. Estas películas liberaron el 80 % del nutriente en 13 días y alcanzaron una mineralización del 87 % en compost industrial y del 62 % en suelo, sin evidencias de ecotoxicidad en plántulas de tomate. Los resultados de esta tesis evidencian que los prototipos desarrollados presentaron propiedades adecuadas para su potencial aplicación en sistemas agroalimentarios.

**Palabras clave:** Adsorción; Alginato de sodio; Almidón de papa; Aplicaciones agroindustriales; Biobasados; Casting; Electroestirado; Extrusión; Liberación de fertilizantes; Materiales biodegradables; PBAT; Recubrimientos activos; Sobres biodegradables

# Abstract

Conventional plastics are widely used in agro-industrial activities; however, the environmental burdens associated with their accumulation and persistence have driven the development of more sustainable alternatives. This doctoral dissertation evaluates the potential of bio-based and/or soil-biodegradable materials—sodium alginate, potato starch, and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)—to develop prototypes for agro-industrial applications focused on postharvest fruit preservation and efficient fertilizer use.

Active edible coatings were formulated from alginate with carvacrol and from potato starch with salicylic acid. These coatings preserved blueberries and strawberries by lowering respiration rate, reducing weight loss, and limiting firmness loss. Biodegradable films were produced by solution casting and by extrusion followed by compression molding. In cast films, salicylic acid markedly enhanced the mechanical, optical, and barrier properties of potato starch without compromising biodegradability or inducing ecotoxic effects. Under extrusion–compression molding, starches from different botanical sources (potato, cassava, pea, and bean) were assessed; potato starch showed the best processability and compatibility with the evaluated conditions.

In parallel, PBAT electrospun mats (fiber diameters 100–300 nm) were integrated as functional layers into multilayer sachets together with thermoplastic starch (TPS) films and a nonwoven fabric (friselina). When loaded with activated carbon and zeolite, these sachets maintained banana quality during storage. Finally, biodegradable TPS/PBAT films were loaded with urea as a model fertilizer: they released 80% of the nutrient within 13 days and achieved mineralization of 87% in industrial compost and 62% in soil, with no evidence of ecotoxicity in tomato seedlings. Overall, the developed prototypes exhibited properties suitable for potential implementation in agri-food systems.

**Keywords:** Active coatings; Adsorption; Agro-industrial applications; Bio-based polymers; Biodegradable materials; Biodegradable sachets; Casting; Controlled fertilizer release; Electrospinning; Extrusion; PBAT; Potato starch; Sodium alginate

## ***Dedicatoria***

*A Dios y a mis padres*

# Agradecimientos

Completar esta tesis doctoral ha sido, ante todo, un esfuerzo colectivo. Deseo expresar mi gratitud a quienes hicieron posible cada avance.

En primer lugar, agradezco profundamente a la Dra. Silvia Goyanes y al Dr. Alex López Córdoba, mis directores, por su guía rigurosa, su paciencia y la confianza depositada en mí. Sus observaciones moldearon cada capítulo y consolidaron mi formación como investigador.

Al Laboratorio de Polímeros & Materiales Compuestos (LP&MC) le debo un ambiente de trabajo enriquecedor y generoso. Gracias Alicia, Ayelen, Carlos, Carolina, Danna, David, Federico, Jonathan, Laura, Lucía Famá, Lucía Quintero, Leisa, Lucas, Mati, Nicolás, Oswald, Paula, Rosa, Santiago Silvina y María L por las charlas, los almuerzos, los alfajores, los consejos y tanta buena onda. Asimismo, agradezco a Lucho, Marian y a las doctoras Celina y Laura de la Facultad de Ingeniería por su apoyo técnico y humano en los momentos clave.

Quiero destacar también a mis compañeros de doctorado Carlos, Brenda, German, Hugo, Mariano y Micaela quienes, a pesar de la distancia de la virtualidad, me brindaron su amistad y compañerismo. A Mariana y Hugo, gracias por abrirme las puertas de sus hogares con total confianza cuando más lo necesité al llegar por primera vez a la Argentina. A Tito G. y Malu, les agradezco por ofrecerme, cada uno a su manera, el apoyo en los momentos críticos.

Valoro y celebro la inversión pública en ciencia y educación que me permitió, a través del CONICET, formarme como investigador y, mediante la Universidad de Buenos Aires, continuar creciendo y trabajar en un espacio muy querido. Agradezco también al Departamento de Física y a los subsidios otorgados por UBA, CONICET y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT), sin cuyo financiamiento este proyecto no habría sido posible.

Reconozco al Doctorado en Calidad e Innovación Industrial del Instituto INCALIN (UNSAM) y, muy especialmente, a sus directivas y equipo de gestión académica, por la formación recibida y el estímulo permanente para desarrollar propuestas de investigación con impacto tecnológico y social.

Mi gratitud eterna a mis padres, Julio Miguel y Luz Marina, por enseñarme el valor del esfuerzo y sostenerme con su amor incondicional; y a Nadia Noemí, mi compañera de vida, y a su familia por su paciencia, su apoyo constante y la luz que aportó en los momentos de mayor exigencia. Por último, agradezco al pueblo argentino, cuya calidez y amabilidad hicieron de este país un verdadero hogar y me permitieron cumplir el sueño de realizar un doctorado.

# Índice

<b>Motivación y objetivos .....</b>	<b>16</b>
Objetivo general .....	18
Objetivos específicos .....	18
<b>Estructura de la Tesis .....</b>	<b>19</b>
<b>Capítulo 1 - Estado del arte del uso de polímeros biobasados y/o biodegradables en agroindustria .....</b>	<b>20</b>
Resumen.....	20
1.1. Introducción .....	21
1.2. Polímeros.....	22
1.2.1. Definición y clasificación.....	22
1.3. Uso de materiales plásticos en la agroindustria.....	24
1.4. Poli (butilén adipato-co-tereftalato) (PBAT) .....	25
1.5. Aplicaciones de polímeros biodegradables y/o biobasados en agroindustria.....	26
1.5.1. Sistemas de liberación controlada de agroquímicos.....	27
1.5.2. Recubrimientos comestibles para conservación poscosecha de frutas y hortalizas .....	28
1.5.2.1. Polisacáridos empleados en recubrimientos comestibles .....	28
1.5.2.1.1. Almidón.....	28
1.5.2.1.2. Alginato.....	30
1.5.2.2. Técnicas de aplicación de recubrimientos.....	32
1.5.2.3. Eficacia de la aplicación de recubrimientos en la conservación de frutas.....	33
1.5.3. Envases y embalajes en la agroindustria .....	34
1.5.3.1. Polímeros biodegradables y/o biobasados empleados en la fabricación de envases y embalajes para la industria alimentaria y agrícola .....	35
1.6. Métodos de fabricación .....	37
1.6.1. Proceso por evaporación de solvente (Casting).....	37
1.6.2. Proceso de extrusión seguido de termo-compresión o calandrado.....	38
1.6.3. Técnica de electroestirado .....	39

1.7. Envases activos .....	43
1.7.1. Adsorbedores de oxígeno .....	43
1.7.2. Liberadores y adsorbedores de dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ).....	43
1.7.3. Absorbedores de humedad .....	44
1.7.4. Antimicrobianos .....	44
1.7.5. Antioxidantes .....	45
1.7.6. Secuestradores de etileno .....	45
1.7.6.1. Materiales usados en el control de etileno.....	45
1.8. Conclusiones .....	48
Referencias .....	49
<b>Capítulo 2 - Experimental .....</b>	<b>64</b>
2.1. Materiales.....	64
2.1.1. Almidón.....	64
2.1.2. PBAT.....	64
2.2. Técnicas de caracterización.....	64
2.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	64
2.2.2. Microscopía óptica .....	65
2.2.3. Transparencia y protección contra rayos ultravioleta.....	65
2.2.4. Color.....	65
2.2.5. Espesor .....	65
2.2.6. Estructura química.....	65
2.2.7. Difracción de rayos X (XRD) .....	66
2.2.8. Análisis termogravimétrico (TGA) .....	66
2.2.9. Propiedades mecánicas.....	66
2.2.10. Permeabilidad al vapor de agua (WVP) .....	66
2.2.11. Contenido de humedad y solubilidad en agua.....	66
2.2.12. Mojabilidad de la superficie .....	67
2.3. Análisis estadístico.....	67
Referencias .....	68
<b>Capítulo 3 - Geles biobasados y activos para recubrimiento de frutas .....</b>	<b>69</b>
Resumen.....	69

3.1. Recubrimientos comestibles a base de mezclas de alginato y carvacrol para arándanos andinos .....	70
3.1.1. Introducción .....	70
3.1.2. Materiales y métodos .....	72
3.1.2.1. Materiales .....	72
3.1.2.2. Preparación de formulaciones de recubrimiento a base de alginato y carvacrol .....	72
3.1.3. Caracterización de recubrimientos comestibles .....	72
3.1.3.1.1. Permeabilidad al vapor de agua .....	73
3.1.3.1.2. Solubilidad en agua .....	73
3.1.3.1.3. Estructura química .....	73
3.1.4. Aplicación de recubrimientos comestibles .....	73
3.1.5. Evaluación de los atributos de calidad de los arándanos andinos durante el almacenamiento .....	74
3.1.5.1. Tasa de respiración .....	74
3.1.5.2. Pérdida de peso .....	74
3.1.5.3. Análisis de firmeza .....	74
3.1.6. Análisis estadístico .....	75
3.1.7. Resultados y discusión .....	76
3.1.7.1. Caracterización del recubrimiento .....	76
3.1.7.2. Efecto de los recubrimientos comestibles en los arándanos andinos .....	77
3.2. Recubrimientos de almidón con ácido salicílico para frutillas .....	81
3.2.1. Introducción .....	81
3.2.2. Materiales y métodos .....	82
3.2.2.1. Materiales .....	82
3.2.2.2. Preparación de formulaciones de recubrimiento a base de almidón y ácido salicílico .....	82
3.2.2.3. Caracterización de recubrimientos comestibles .....	82
3.2.2.3.1. pH .....	82
3.2.2.3.2. Viscosidad .....	83
3.2.2.3.3. Claridad .....	83
3.2.2.3.4. Dureza .....	83
3.2.2.3.5. Sinéresis .....	83
3.2.2.3.6. Evaluación microbiológica .....	83
3.2.1. Aplicación de recubrimientos comestibles .....	84

3.2.2. Evaluación de los atributos de calidad de las frutillas durante el almacenamiento.....	84
3.2.3. Resultados y discusión .....	85
3.2.3.1. Propiedades de las formulaciones de recubrimiento .....	85
3.2.3.2. Dureza del gel y sinéresis (%).....	87
3.2.3.3. Evaluación microbiológica de las formulaciones de recubrimiento.....	88
3.2.3.4. Efecto de la aplicación de los recubrimientos sobre las frutillas.....	89
3.3. Conclusiones .....	92
Referencias .....	93
<b>Capítulo 4 - Películas a base almidón de papa y ácido salicílico .....</b>	<b>103</b>
Resumen.....	103
4.1. Introducción .....	104
4.2. Materiales y Métodos .....	105
4.2.1. Materiales .....	105
4.2.2. Preparación de la película.....	105
4.2.3. Caracterización de las películas .....	105
4.2.4. Ensayo de biodegradación bajo condiciones de compostaje doméstico.....	106
4.2.5. Evaluación de la ecotoxicidad.....	107
4.3. Análisis estadístico.....	107
4.4. Resultados y discusión .....	108
4.4.1. Análisis SEM y AFM.....	108
4.4.2. Hidrofilicidad superficial .....	109
4.4.3. Análisis FTIR y XRD.....	110
4.4.4. Contenido de humedad, solubilidad en agua, permeabilidad al vapor de agua y transparencia .....	112
4.4.5. Propiedades de barrera a la luz ultravioleta.....	113
4.4.6. Análisis termogravimétrico .....	114
4.4.7. Propiedades mecánicas.....	115
4.4.8. Biodegradación.....	117
4.5. Conclusiones .....	119
Referencias.....	120

**Capítulo 5 - Obtención de películas de almidón por técnicas industriales: extrusión seguida de termocompresión de los pellets ..... 123**

Resumen.....	123
5.1. Introducción .....	124
5.2. Materiales y métodos .....	125
5.2.1. Materiales .....	125
5.2.2. Extrusión de almidón de diferentes fuentes botánicas .....	125
5.2.3. Caracterización de las películas .....	126
5.2.4. Análisis estadístico.....	126
5.3. Resultados y discusión .....	127
5.3.1. Optimización y descripción del proceso de extrusión.....	127
5.3.2. Efecto de la extrusión en los parámetros de color de los almidones .....	128
5.3.3. Análisis de la morfología superficial de películas de almidón obtenidas a partir de diferentes fuentes botánicas .....	130
5.3.4. Apariencia, Espesor y Transparencia de las películas.....	131
5.3.5. Análisis de los espectros FTIR.....	133
5.3.6. Hidrofilicidad superficial .....	134
5.4. Conclusiones .....	136
Referencias.....	137

**Capítulo 6 – Desarrollo de mallas electroestiradas de PBAT para uso como capas funcionales en sobres activos para preservación de frutas ..... 141**

Resumen.....	141
6.1. Introducción .....	142
6.2. Materiales y métodos .....	143
6.2.1. Materiales .....	143
6.2.2. Preparación y caracterización de las soluciones para electroestirado .....	143
6.2.3. Obtención de mallados de fibras nanoestructuradas de PBAT .....	143
6.2.4. Caracterización de las mallas de PBAT .....	144
6.2.4.1. Análisis morfológico de los mallados de PBAT .....	144
6.2.4.2. Evaluación de las propiedades de mojado de las mallados .....	144
6.2.4.3. Estructura química.....	144

6.2.5. El análisis estadístico .....	145
6.3. Resultados y discusión .....	146
6.3.1. Estudio morfológico mediante microscopia óptica de los mallados de PBAT .....	146
6.3.2. Evaluación del comportamiento hidrofílico de los mallados electroestirados .....	148
6.3.3. Análisis FTIR de los mallados electroestirados de PBAT .....	150
6.4. Conclusiones .....	152
Referencias .....	153
<b>Capítulo 7 - Desarrollo de sobres activos para la conservación poscosecha de bananas.....</b>	<b>157</b>
Resumen.....	157
7.1. Introducción .....	158
7.2. Materiales y métodos .....	160
7.2.1. Materiales .....	160
7.2.2. Adsorbentes empleados.....	160
7.2.2.1. Carbón activado.....	160
7.2.2.2. Zeolita natural .....	161
7.2.3. Fabricación de sobres adsorbentes .....	162
7.2.4. Envasado y almacenamiento de las bananas .....	164
7.2.5. Evaluación de los atributos de calidad de las bananas durante el almacenamiento .....	165
7.2.5.1. Apariencia visual y color.....	165
7.2.5.2. Pérdida de peso.....	166
7.2.5.3. Firmeza.....	166
7.2.5.4. Contenido de sólidos solubles totales y pH.....	166
7.2.5.5. Tasa de respiración y concentración de etileno.....	167
7.2.6. Análisis estadístico.....	167
7.3. Resultados y discusión .....	168
7.3.1. Cambios visuales y comportamiento del color en bananas almacenadas.....	168
7.3.2. Pérdida de peso.....	171
7.3.3. Firmeza.....	172
7.3.4. pH y sólidos solubles totales .....	173
7.3.5. Producción de etileno y tasa de respiración .....	175
7.4. Conclusiones .....	178

Referencias .....	179
<b>Capítulo 8 - Obtención de películas de almidón/PBAT para su aplicación en la agroindustria.</b>	
<b>Liberación de fertilizantes usando como modelo urea.....</b>	<b>184</b>
Resumen.....	184
8.1. Introducción .....	185
8.2. Materiales y métodos .....	187
8.2.1. Materiales .....	187
8.2.2. Preparación películas de almidón de papa y PBAT por extrusión .....	187
8.2.3. Caracterización de las películas .....	189
8.2.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	189
8.2.3.2. Análisis termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido.....	189
8.2.3.3. Evaluación de la desintegración en compost y biodegradación en compost y suelo .....	190
8.2.3.4. Ecotoxicidad.....	190
8.2.3.5. Liberación de urea.....	191
8.2.4. Análisis estadístico.....	191
8.3. Resultados y discusión .....	192
8.3.1. Evaluación de la transparencia la película de almidón termoplástico .....	192
8.3.2. Morfología de la película de almidón termoplástico .....	193
8.3.3. Propiedades de humectabilidad superficial .....	194
8.3.4. Análisis termogravimétrico películas de almidón termoplástico .....	195
8.3.5. Evaluación Grupos Funcionales en películas de almidón termoplástico .....	198
8.3.6. Comportamiento mecánico.....	200
8.3.7. Análisis de la Biodegradabilidad y Desintegración de Películas de almidón termoplástico en Compost.....	201
8.3.8. Estudio liberación de urea .....	204
8.3.9. Biodegradabilidad en suelo .....	205
8.4. Conclusiones .....	207
Referencias.....	208
<b>Capítulo 9 - Conclusiones generales y perspectivas futuras.....</b>	<b>217</b>
9.1. Conclusiones generales .....	217

9.2. Perspectivas futuras.....	219
9.3. Lista de publicaciones .....	220
9.4. Trabajos presentados a congresos .....	221
<b>Anexo A – Ficha técnica carbón activado .....</b>	<b>222</b>
<b>Anexo B – Ficha técnica zeolita natural .....</b>	<b>223</b>
<b>Anexo C – Modificación alcalina de la zeolita natural.....</b>	<b>224</b>
C.1. Materiales .....	224
C.2. Reducción de tamaño de partícula y modificación química de zeolitas naturales.....	224
C.2.1. Reducción de tamaño de partícula.....	224
C.2.2. Tratamiento térmico-alcalino de la zeolita .....	225
C.2.3. Caracterización morfológica y composición química de las zeolitas .....	225
C.2.4. Análisis de la química superficial de las zeolitas mediante FTIR .....	225
C.3. Resultados.....	226
C.3.1. Reducción de tamaño de partícula.....	226
C.3.2. Cambios en la morfología de la zeolita natural .....	227
C.3.3. Análisis FTIR de zeolita natural y modificada con KOH.....	228
Referencias.....	230

## Lista de abreviaturas y acrónimos

Abreviatura	Definición
AC	Ácido cítrico
AFM	Microscopía de Fuerza Atómica ( <i>Atomic Force Microscopy</i> )
ANOVA	Análisis de Varianza
AS	Ácido salicílico
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Reflexión Total Atenuada ( <i>Attenuated Total Reflectance</i> )
CVR	Carvacrol
DMF	N,N-Dimetilformamida
DO	Densidad óptica o Dióxido de oxígeno (según contexto)
DRBC	Dichloran Rose-Bengal Chloramphenicol agar
EDS	Espectroscopía por Dispersión de Energía ( <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> )
FDA	Food and Drug Administration
FTIR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
ISO	International Organization for Standardization
KOH	Hidróxido de Potasio
LDPE	Polietileno de baja densidad ( <i>Low-Density Polyethylene</i> )
MA	Anhídrido Maleico
MCC	Microcristales de celulosa
m s. n. m.	metros sobre el nivel del mar

<b>Abreviatura</b>	<b>Definición</b>
MO	Medio de cultivo ( <i>Microorganismos</i> )
MP	Punto de fusión ( <i>Melting Point</i> )
MSG	Monostearato de glicerilo
OECD	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico
PBAT	Poli(butilén adipato-co-tereftalato)
PE	Polietileno
PEBD	Polietileno de Baja Densidad
PEAD	Polietileno de Alta Densidad
PEG	Polietilenglicol
PP	Polipropileno
HR	Humedad relativa ( <i>Relative Humidity</i> )
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido ( <i>Scanning Electron Microscopy</i> )
SPC	Standard Plate Count
TGA	Análisis Termogravimétrico
TPS	Almidón Termoplástico ( <i>Thermoplastic Starch</i> )
UFC	Unidades Formadoras de Colonias
UV	Ultravioleta
UU	Urea (abreviación recurrente)
WVP	Permeabilidad al Vapor de Agua ( <i>Water Vapor Permeability</i> )
XRD	Difracción de Rayos X ( <i>X-ray Diffraction</i> )

## **Motivación y objetivos**

La agroindustria enfrenta actualmente múltiples desafíos, entre ellos la conservación poscosecha de productos frescos y la optimización en el uso de insumos agrícolas. Estas problemáticas comprometen la eficiencia del sistema productivo, generando pérdidas económicas significativas, disminución de la calidad de los productos y afectaciones ambientales relacionadas con el desperdicio y la sobreutilización de recursos.

Adicionalmente, el uso intensivo de materiales plásticos derivados del petróleo en actividades como el cultivo, envasado y transporte agroalimentario ha generado una acumulación creciente de residuos persistentes en suelos agrícolas y ecosistemas naturales. Esta situación afecta negativamente la salud del suelo y la biodiversidad, y ha impulsado el desarrollo de alternativas funcionales que, además de cumplir con requisitos técnicos específicos, sean biodegradables o compostables bajo condiciones controladas y compatibles con tecnologías de procesamiento industrial.

En respuesta a estas necesidades, en esta tesis se desarrollaron prototipos funcionales a partir de almidón, alginato y poli(butilén adipato-co-tereftalato) (PBAT). El almidón y el alginato, por su origen natural, renovable y compostable, representan materiales seguros para contacto con alimentos; mientras que el PBAT, aunque sintético, combina propiedades mecánicas favorables con una capacidad comprobada de biodegradación en suelo, lo que lo hace adecuado para aplicaciones agrícolas.

Los desarrollos tecnológicos realizados incluyeron la formulación de recubrimientos comestibles activos, aplicados mediante la técnica de inmersión, ampliamente utilizada a nivel industrial para frutas frescas. Las frutas seleccionadas como modelo fueron frutilla y arándano, debido a su alta susceptibilidad al deterioro poscosecha y su importancia económica y comercial.

Con el fin de desarrollar sistemas de envasado funcionales y sostenibles, se fabricaron películas biodegradables mediante casting y mediante extrusión seguida de termocompresión, esta última elegida por su viabilidad a escala industrial y su capacidad para el procesamiento continuo. Además, se exploró la obtención de membranas nanofibrosas mediante electroestirado (electrospinning), una técnica reproducible, versátil y con potencial de escalabilidad. Estas membranas se integraron como capas intermedias o externas en materiales multicapa formulados con cargas funcionales como zeolita natural y carbón activado. La combinación de estas tecnologías permitió diseñar sobres absorbentes biodegradables capaces de modular el microambiente del envase, favoreciendo la conservación poscosecha de frutas.

## *Motivación y objetivos*

Asimismo, se desarrollaron películas poliméricas cargadas con urea, orientadas a regular su disponibilidad en el suelo, reducir las pérdidas por lixiviación o volatilización, y mejorar la eficiencia del uso de fertilizantes en sistemas agrícolas.

A través del diseño de soluciones aplicables tanto a la conservación poscosecha como a la nutrición vegetal, esta tesis buscó generar conocimiento técnico-científico con enfoque aplicado, orientado al fortalecimiento de los sistemas agroalimentarios. El desarrollo de estos prototipos respondió a la necesidad de contar con materiales biodegradables y/o biobasados con propiedades funcionales específicas, capaces de ofrecer soluciones viables, eficientes y con potencial de transferencia tecnológica para la agroindustria.

## **Objetivo general**

Evaluar el potencial de materiales biobasados (alginato y almidón) y biodegradables en suelo (PBAT) en aplicaciones agroindustriales.

## **Objetivos específicos**

1. Fabricar geles a base de polímeros biobasados para su aplicación como recubrimientos activos.
2. Evaluar diferentes tecnologías escalables para la fabricación de películas a base de polímeros biodegradables (almidón, PBAT y mezclas de PBAT/almidón) y cargas naturales (Zeolita natural) aplicables en la agroindustria.
3. Analizar las propiedades físicas, químicas, mecánicas y de barrera de los nuevos materiales desarrollados.
4. Diseñar sobres activos multicapa para uso en la conservación poscosecha de frutas.
5. Desarrollar películas biodegradables para su aplicación en la liberación controlada de urea en sistemas agroindustriales.

## **Estructura de la Tesis**

La tesis está organizada en nueve capítulos, los cuales se describen a continuación:

Capítulo 1. Revisión del estado del arte sobre polímeros biobasados y/o biodegradables en agroindustria. Se abordan sus aplicaciones en sistemas de liberación controlada, recubrimientos comestibles y envases activos.

Capítulo 2. Descripción de los materiales, técnicas analíticas y equipos utilizados.

Capítulo 3. Desarrollo de geles de alginato con carvacrol y suspensiones filmógenas de almidón con ácido salicílico para recubrimientos comestibles. Evaluación de su efecto en arándanos y frutillas durante el almacenamiento refrigerado.

Capítulo 4. Obtención de películas biodegradables por casting, a base de almidón de papa con ácido salicílico. Se estudian sus propiedades estructurales, ópticas, mecánicas y de degradación en compost.

Capítulo 5. Fabricación de películas de almidón mediante extrusión y termocompresión, comparando almidones de diferentes fuentes (papa, mandioca, arveja y poroto) y evaluando su procesabilidad y características superficiales.

Capítulo 6. Obtención de mallas de PBAT por electroestirado a escala semi-industrial. Se analizan condiciones óptimas de fabricación y propiedades morfológicas y fisicoquímicas de las nanofibras.

Capítulo 7. Diseño y evaluación de sobres multicapa adsorbentes para conservación de bananas. Se utilizan películas de TPS, mallas de PBAT y friselina, con mezclas de carbón activado y zeolita.

Capítulo 8. Formulación y procesamiento de películas TPS/PBAT para liberación controlada de urea. Se evalúan sus propiedades mecánicas, de liberación de fertilizante y de biodegradación en suelo y compost.

Capítulo 9. Conclusiones generales y recomendaciones para investigaciones futuras

# Capítulo 1 - Estado del arte del uso de polímeros biobasados y/o biodegradables en agroindustria

## Resumen

En las últimas décadas, los materiales plásticos han sido fundamentales en diversas actividades agroindustriales, como la producción de cultivos, la protección de plantas, el riego, la cosecha y el transporte de productos agrícolas. Sus aplicaciones incluyen desde el uso de contenedores para semillas, fertilizantes recubiertos con polímeros, y películas de acolchado, hasta el empleo de redes de protección, sistemas de riego por goteo, bolsas de hidroponía, y envases.

Aunque estos materiales han permitido mejorar la eficiencia de las actividades agroindustriales, su acumulación en los suelos agrícolas y otros ecosistemas ha generado preocupaciones ambientales, impulsando la búsqueda de alternativas más sostenibles, como los materiales biobasados y/o biodegradables.

Este capítulo presenta una revisión del estado del arte sobre el uso de materiales biobasados y/o biodegradables en aplicaciones agroindustriales, con especial atención a su empleo en sistemas de liberación controlada de agroquímicos, recubrimientos comestibles activos para la conservación poscosecha de frutas, y la fabricación de envases activos biodegradables con propiedades de adsorción.

**Palabras clave:** Agroindustria; biodegradabilidad; Envases activos; Polímeros

## 1.1. Introducción

En el ámbito agroindustrial, los polímeros han sido ampliamente utilizados para mejorar la eficiencia de los sistemas productivos, en aplicaciones como el recubrimiento de cultivos, el control de malezas, la poscosecha, el envasado y la conservación de alimentos [1]. Aunque los polímeros sintéticos como el polietileno (PE) y el polipropileno (PP), dominan estas aplicaciones por sus propiedades mecánicas y su bajo costo, su persistencia ambiental ha generado problemas significativos en suelos agrícolas, incluyendo la acumulación de micro y nanoplásticos [2]. Estos residuos alteran la microbiota del suelo, disminuyen su fertilidad y pueden incorporarse a las cadenas tróficas [3,4].

Esta problemática ha impulsado el desarrollo de alternativas sostenibles basadas en polímeros biodegradables y/o biobasados, que puedan mantener las funcionalidades necesarias para las actividades agroindustriales, sin generar impactos en el medio ambiente [5–7]. Entre estos, destacan los polímeros naturales como el almidón y el alginato, debido a su alta disponibilidad, bajo costo, capacidad filmogénica y biodegradabilidad. Asimismo, se consideran materiales biodegradables en suelo, como el Poli(Butilén Adipato-co-Tereftalato) (PBAT), que, debido a sus buenas propiedades mecánicas y de procesabilidad, resulta particularmente atractivo para aplicaciones a escala industrial [8,9].

Entre las aplicaciones emergentes más relevantes en la agroindustria se encuentran los sistemas poliméricos para la liberación controlada de agroquímicos, los recubrimientos comestibles activos para la conservación poscosecha de frutas, y la fabricación de envases activos biodegradables con propiedades de adsorción y eliminación de etileno destinados a mejorar la calidad y vida útil de los alimentos frescos [10–12].

## 1.2. Polímeros

### 1.2.1. Definición y clasificación

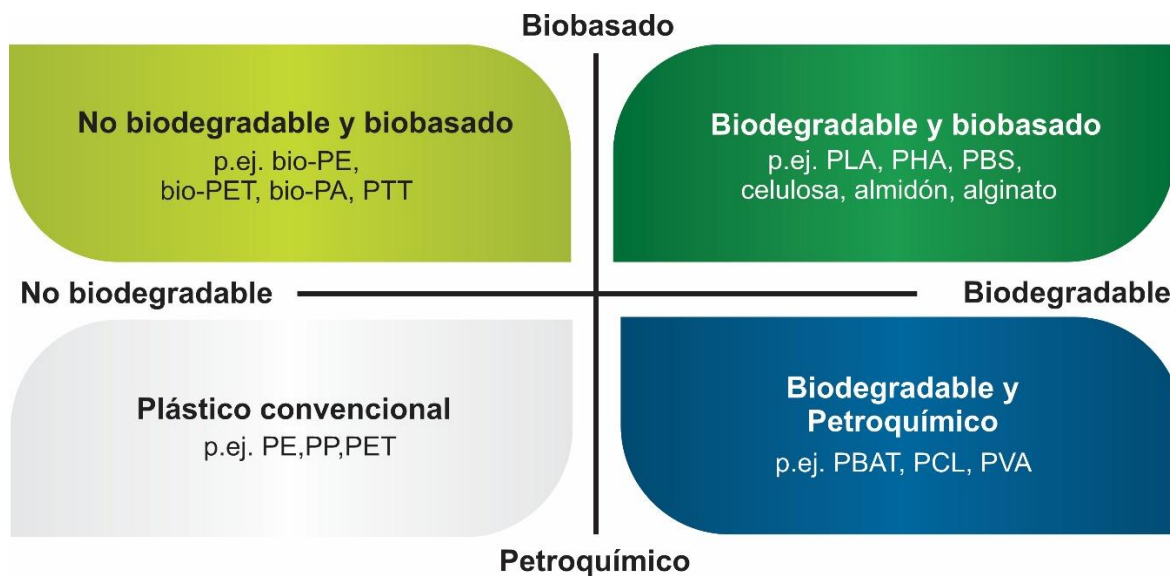
Los polímeros son macromoléculas formadas por la repetición de unidades estructurales denominadas monómeros, que pueden obtenerse tanto de fuentes fósiles como de recursos renovables. Su desarrollo ha estado condicionado históricamente por la disponibilidad de materias primas, las propiedades técnicas requeridas y los costos de producción [13]. Aunque los primeros plásticos se originaron a partir de materiales naturales como la celulosa, el auge de la industria petroquímica promovió el uso de polímeros sintéticos derivados del petróleo, debido a su bajo costo, versatilidad y facilidad de procesamiento [14–16]. Sin embargo, desde mediados del siglo XX, comenzó a evidenciarse el impacto ambiental derivado del uso masivo de plásticos no biodegradables, lo que ha impulsado la búsqueda de alternativas sostenibles. En este contexto, surgió el interés por los denominados bioplásticos o plásticos verdes, los cuales pueden clasificarse como biodegradables y/o biobasados [17–19].

Un polímero biodegradable es aquel que puede descomponerse mediante la acción de microorganismos en compuestos simples como dióxido de carbono, agua y biomasa. Este proceso puede ocurrir en condiciones aeróbicas o anaeróbicas, y su eficiencia está determinada por factores como la temperatura, el pH, la humedad, la disponibilidad de nutrientes y las características estructurales del polímero, tales como el peso molecular, el grado de cristalinidad y la flexibilidad de sus cadenas [20–22]. Por su parte, un polímero biobasado es aquel cuya producción se basa en materias primas renovables provenientes de plantas, animales o microorganismos, según la definición de la IUPAC [23]. No todos los polímeros biobasados son necesariamente biodegradables, así como algunos polímeros biodegradables pueden tener origen fósil.

Una clasificación común para los plásticos contempla dos criterios principales: el origen de la materia prima (fósil o renovable) y la capacidad de biodegradación (Figura 1-1) [24]. De este modo, es posible distinguir:

- Polímeros biobasados y biodegradables, como el almidón, la celulosa, el alginato, el ácido poliláctico (PLA), los polihidroxialcanoatos (PHA) y el succinato de polibutileno (PBS).
- Polímeros biobasados no biodegradables, como el bio-polietileno (bio-PE) y el bio-tereftalato de polietileno (bio-PET), que, pese a derivarse de biomasa, presentan estructuras resistentes a la degradación microbiana.

- Polímeros sintéticos derivados del petróleo pero biodegradables, como el PBAT, la policaprolactona (PCL) y el alcohol polivinílico (PVA).
- Polímeros petroquímicos no biodegradables, como el polietileno (PE), el polipropileno (PP) y el PET convencional.



**Figura 1-1.** Sistema de coordenadas de materiales de los plásticos [24,25].

Los polímeros también pueden clasificarse según el proceso utilizado para su obtención [25]: Algunos se extraen directamente de biomasa natural, como el almidón, la celulosa, las proteínas (caseína, gluten) y la lignina, aunque con frecuencia requieren modificaciones para mejorar sus propiedades funcionales. Otros se sintetizan mediante la polimerización de biomonomeros, es decir, moléculas simples de origen biológico como los utilizados en la producción de PLA, PBS o bio-poliámidas. También existen biopolímeros producidos directamente por microorganismos a través de procesos fermentativos, como los PHA o la celulosa bacteriana, que presentan alta pureza y buena biodegradabilidad, aunque aún enfrentan retos económicos en cuanto a su escalabilidad [25].

### 1.3. Uso de materiales plásticos en la agroindustria

En la agroindustria se emplean diversos materiales plásticos, seleccionados por sus propiedades específicas, como resistencia mecánica, transparencia, aislamiento térmico, impermeabilidad y flexibilidad, así como por la facilidad con la que pueden ser procesados y adaptados a distintas aplicaciones.

Entre los polímeros más utilizados se encuentra el polietileno (PE), tanto en su forma de baja densidad (PEBD) comúnmente empleada en películas plásticas como en su forma de alta densidad (PEAD), utilizada en productos rígidos y semirrígidos, como envases, redes y cubiertas protectoras. El polipropileno (PP) se usa ampliamente en sacos tejidos y no tejidos, films y cajas rígidas, mientras que el policloruro de vinilo (PVC) se aplica en películas para acolchado (mulching), cintas de riego por goteo y cubiertas de invernadero.

Otros materiales relevantes incluyen el poliestireno expandido (EPS), que, por su ligereza y capacidad de aislamiento térmico, se utiliza en empaques para productos que requieren control de temperatura; y el copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), que ofrece propiedades elásticas, resistencia a la radiación UV y buena transparencia, lo que lo hace ideal para aplicaciones en invernaderos. También se emplea el tereftalato de polietileno (PET) en envases y fibras destinadas a alimentos y bebidas.

En menor proporción, se utilizan otros termoplásticos como el policarbonato (PC), el polimetilmetacrilato (PMMA o acrílico), el poliuretano termoplástico (TPU), el nailon (PA) y el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), los cuales se destinan a aplicaciones específicas como etiquetas de trazabilidad, envases para pesticidas o flotadores de redes.

En términos generales, los polímeros más empleados en la agroindustria a nivel global son el polietileno (PEBD y PEAD), el polipropileno y el PVC, debido a su bajo costo, disponibilidad, durabilidad y la amplia gama de aplicaciones en las que pueden ser utilizados.

En el ámbito de los materiales biodegradables, ha crecido el interés por polímeros como el ácido poliláctico (PLA), los polihidroxialcanoatos (PHA), el succinato de polibutileno (PBS), la policaprolactona (PCL) y mezclas de almidón con otros polímeros, los cuales combinan biodegradabilidad con propiedades térmicas y mecánicas adecuadas para diversas aplicaciones.

## 1.4. Poli (butilén adipato-co-tereftalato) (PBAT)

El PBAT es un copoliéster alifático-aromático obtenido por policondensación de ácido adípico, ácido tereftálico y 1,4-butanodiol, todos derivados del petróleo. Su estructura combina segmentos alifáticos, responsables de su flexibilidad y biodegradabilidad, con segmentos aromáticos que le otorgan resistencia mecánica. Esta configuración le permite biodegradarse en medios naturales como el suelo, donde es descompuesto por microorganismos sin generar residuos tóxicos [26,27].

Desde el punto de vista técnico, el PBAT presenta propiedades mecánicas atractivas: resistencia a la tracción de aproximadamente 21 MPa, alargamiento a la rotura del 670 %, y un punto de fusión entre 115 y 125 °C, lo que lo hace compatible con tecnologías de procesamiento como extrusión, moldeo por inyección y soplado de película [21,22]. Su estructura semicristalina, influenciada por la proporción entre los bloques BA y BT, le otorga estabilidad térmica hasta 350 °C (según análisis TGA), ampliando así sus posibilidades de aplicación [28,29].

Con el objetivo de mejorar su rendimiento funcional y reducir costos, el PBAT ha sido combinado con otros polímeros biodegradables, como el almidón termoplástico (TPS) o el ácido poliláctico (PLA). Estas mezclas permiten ajustar propiedades como resistencia mecánica, flexibilidad, comportamiento frente a la humedad y estabilidad dimensional [30,31]. Además, el uso de compatibilizantes como Joncryl® ha demostrado mejorar la interacción entre fases inmiscibles, aumentando la viscosidad del fundido y favoreciendo una dispersión más homogénea de los componentes [32,33].

En la agroindustria, sus principales aplicaciones incluyen [52,60]:

- **Films de acolchado:** proporcionan control de malezas y retención de humedad, evitando luego la retirada manual y generando residuos biodegradables.
- **Macetas y contenedores temporales:** ideales para trasplante directo al suelo, ya que se descomponen junto con la estructura radicular.
- **Coberturas de cama de semillas:** film fino que protege la semilla y posteriormente se degrada, evitando plásticos residuales.

A futuro, se proyecta el desarrollo de versiones completamente biobasadas de PBAT, mediante el uso de precursores renovables, como el BDO biobasado, el ácido sebácico o el ácido 2.5-furandicarboxílico (FDCA), lo cual permitiría diseñar copoliésteres de alto rendimiento con menor impacto ambiental, en línea con los principios de la economía circular [34].

## **1.5. Aplicaciones de polímeros biodegradables y/o biobasados en agroindustria**

El uso de productos plásticos en la agroindustria está ampliamente extendido a lo largo de toda la cadena de producción, desde la siembra hasta la distribución y el consumo [35]. En la producción vegetal, los plásticos se emplean para facilitar la siembra y el cultivo mediante el uso de bandejas para germinación, bolsas para sustrato, macetas, películas de acolchado (mulch), cubiertas para invernaderos, mallas protectoras, cuerdas de soporte, clips, envases para pesticidas y fertilizantes, así como en componentes específicos para sistemas hidropónicos y equipos de aplicación de agroquímicos. La irrigación también depende ampliamente del uso de cintas de riego por goteo, tuberías, goteros y recubrimientos plásticos para canales y reservorios.

Durante la cosecha y el transporte de productos agrícolas, los plásticos se utilizan en cajas, canastillas, bandejas y embalajes aislantes. En el caso de la producción ornamental, son frecuentes las macetas, etiquetas, tutores, cintas plásticas y envolturas para cultivos en bolsas blandas. La protección del producto también se refuerza mediante películas plásticas sobre el suelo en viveros, así como con equipos de protección personal para los trabajadores.

En el ámbito de la ganadería, los plásticos están presentes tanto en la producción de alimento como en el cuidado de los animales. Se utilizan en bolsas para forraje, películas para ensilaje, redes para empacado de pacas, sacos para concentrados, etiquetas auriculares, envases para medicamentos y productos de higiene, además de en equipamiento de protección personal. En silvicultura, su uso incluye fertilizantes de liberación controlada, protectores de plantas, películas de acolchado y envases para pesticidas y combustibles.

Las actividades pesqueras y acuícolas también emplean materiales plásticos de forma intensiva. Redes, cuerdas, flotadores, trampas, boyas, dispositivos de agregación de peces, cajas aisladas y contenedores para cebo forman parte de los insumos esenciales. En acuicultura, además de los anteriores, se utilizan jaulas plásticas y estructuras flotantes especializadas.

Durante el procesamiento de productos agroindustriales, el uso de plásticos como bolsas, bandejas, cajas y películas permite un manejo eficiente, seguro y económico de los productos transformados. Esta misma línea de productos plásticos se extiende hasta las fases de distribución, comercialización minorista y consumo final, garantizando protección, conservación y presentación adecuada de los alimentos.

### **1.5.1. Sistemas de liberación controlada de agroquímicos**

Los métodos agrícolas a menudo emplean agroquímicos como fertilizantes, pesticidas, herbicidas y reguladores del crecimiento para aumentar la producción de cultivos y proteger las cosechas de plagas y enfermedades. Sin embargo, el uso indiscriminado de estos productos puede causar daños al ecosistema y a la salud humana, lo que ha impulsado la búsqueda de alternativas más sostenibles.

Entre los polímeros biodegradables, el PBAT es uno de los más empleados en aplicaciones agrícolas, gracias a sus propiedades físicas y a su capacidad de biodegradarse en el suelo sin dejar residuos tóxicos [36]. Puede utilizarse de forma pura o en mezclas con almidón termoplástico, lo que permite ajustar sus propiedades mecánicas y su tasa de degradación, optimizando así su uso en sistemas de liberación controlada de agroquímicos [36].

Los materiales poliméricos biodegradables, como los basados en almidón y los derivados de la celulosa, representan alternativas prometedoras a los métodos convencionales de aplicación de agroquímicos. Estos biopolímeros son biocompatibles, se descomponen sin generar residuos persistentes y pueden formularse en sistemas que permiten la liberación controlada del principio activo, lo que facilita una dosificación más precisa y mitiga los efectos negativos asociados al uso excesivo [37], Esto contribuye a reducir el impacto ambiental, evitando la acumulación de residuos en el suelo y disminuyendo la contaminación de los ecosistemas adyacentes [38].

El método más común para transportar agroquímicos consiste en cargar el herbicida, pesticida, insecticida o fertilizante deseado en una matriz polimérica adecuada. Esto puede lograrse mediante la preparación de hidrogeles, películas, micropartículas, nanopartículas, emulsiones y láminas electroestiradas. La selección del agroquímico depende del propósito específico y del cultivo objetivo. Por ejemplo, puede aplicarse como recubrimiento sobre plántulas, permitiendo una liberación gradual durante las fases de germinación y desarrollo. Asimismo, los polímeros biodegradables pueden emplearse como películas para acolchado del suelo o como hidrogeles de liberación lenta, garantizando una distribución más eficiente y reduciendo la cantidad necesaria de agroquímicos para lograr un efecto protector.

En la agricultura, los agroquímicos desempeñan un papel esencial en la seguridad alimentaria, pero su eficacia puede verse comprometida tras la aplicación debido a fenómenos como degradación, fotólisis, evaporación, lixiviación y escorrentía superficial. Las formulaciones de liberación controlada permiten una dosificación gradual del principio activo desde un reservorio hacia el sitio de acción, manteniendo concentraciones efectivas durante el periodo requerido [39–42]. De este

modo, se minimizan las pérdidas prematuras por degradación o disipación, lo que contribuye a optimizar su eficacia y prolongar su acción.

Recientemente, estas tecnologías han incorporado estrategias de agricultura de precisión e incluso inteligencia aplicada, inspiradas en avances del sector farmacéutico [43–45]. orientadas a una gestión más eficiente y sostenible del uso de insumos en los sistemas agrícolas.

## **1.5.2. Recubrimientos comestibles para conservación poscosecha de frutas y hortalizas**

El aumento en el consumo global de frutas, impulsado por su alto valor nutricional y sus beneficios para la salud, ha generado un incremento sostenido en su producción [46,47]. Sin embargo, esta tendencia también ha dado lugar a un aumento en las pérdidas poscosecha, debido a la alta susceptibilidad de estos productos a daños mecánicos, alteraciones bioquímicas y deterioro microbiológico [48–50].

De acuerdo con estimaciones recientes, en países en desarrollo cerca del 40 % de las frutas producidas se pierde por deficiencias en las condiciones de almacenamiento, lo cual afecta directamente la economía de los agricultores, la disponibilidad de producto durante la temporada baja y la sostenibilidad del sistema agroalimentario [51–53].

Para atender esta problemática, se han desarrollado diversas tecnologías de conservación. Entre ellas, la aplicación de recubrimientos comestibles se ha consolidado como una estrategia eficaz y sostenible para prolongar la vida útil de frutas y hortalizas frescas [54–57].

Estos recubrimientos se definen como mezclas de grado alimentario compuestas por polímeros filmógenos, disolventes (agua y/o alcohol) y otros aditivos funcionales, como plastificantes, antioxidantes y agentes antimicrobianos [58,59]. Una vez aplicados sobre la superficie del alimento, forman una película sólida, delgada y adherente que actúa como barrera frente a gases, vapor de agua, luz y agentes contaminantes, contribuyendo al mantenimiento de la calidad sensorial, nutricional y microbiológica del producto [58,59].

### **1.5.2.1. Polisacáridos empleados en recubrimientos comestibles**

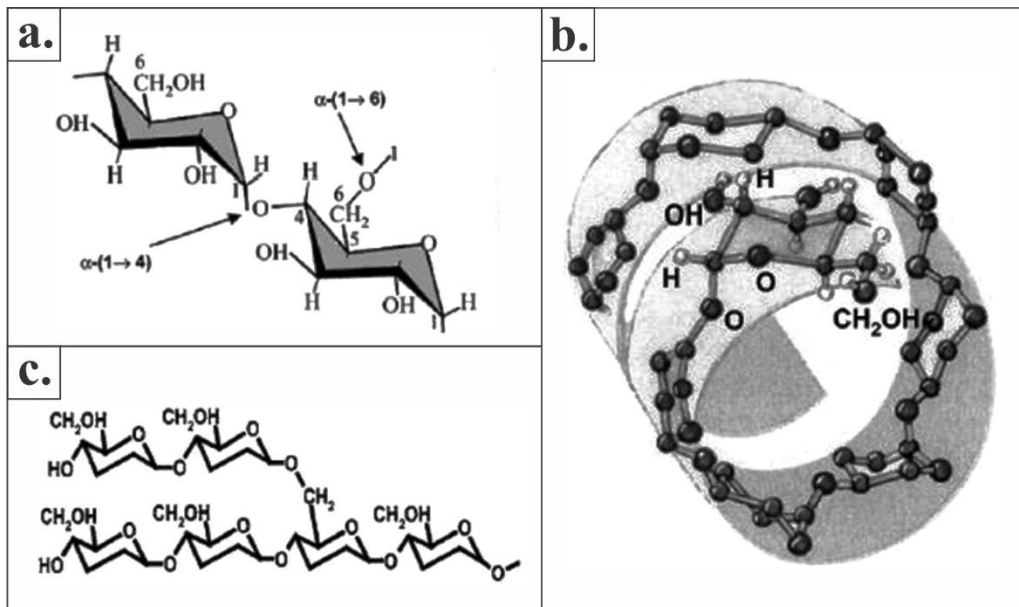
Los polisacáridos han sido ampliamente utilizados como matrices filmógenas en recubrimientos comestibles debido a su alta disponibilidad, biodegradabilidad, bajo costo y aceptación para contacto alimentario [60]. Entre los más empleados se encuentran el almidón y el alginato [61].

#### **1.5.2.1.1. Almidón**

El almidón es un polisacárido vegetal ampliamente utilizado en el desarrollo de películas biodegradables y recubrimientos comestibles, debido a su bajo costo, alta disponibilidad y buena capacidad filmógena [62]. Es un homopolisacárido neutro, constituido por dos fracciones principales: amilosa y amilopectina (Figura 1-2).

La amilosa es una cadena lineal de unidades de glucosa unidas por enlaces  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4), con un grado de polimerización aproximado de 6000 unidades. Su conformación adopta una estructura helicoidal, en la cual cada vuelta contiene seis unidades de glucosa. Por su parte, la amilopectina es una macromolécula altamente ramificada, que incluye enlaces  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4) en sus cadenas lineales y  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6) en los puntos de ramificación. Esta estructura la hace considerablemente más grande que la amilosa, con un grado de polimerización que puede alcanzar los dos millones.

La proporción relativa entre amilosa y amilopectina, así como la presencia de otros componentes como lípidos, proteínas y minerales, depende del origen botánico del almidón, y determina en gran medida sus propiedades térmicas, mecánicas y de barrera.



**Figura 1-2.** Estructura molecular del almidón: cadena de amilosa (a),  $\alpha$ -hélice de amilosa (b) y ramificaciones de amilopectina (c) [63].

En su forma nativa, el almidón presenta limitaciones para aplicaciones industriales, tales como alta sensibilidad a la humedad, baja resistencia mecánica y dificultad para ser procesado térmicamente. Para superar estas desventajas, se recurre a su modificación en presencia de plastificantes como glicerol, agua o sorbitol. Este tratamiento da lugar al almidón termoplástico (TPS) [64], un material

con estructura amorfa y propiedades viscoelásticas, que puede ser procesado mediante tecnologías convencionales como extrusión, inyección o termocompresión.

En la Tabla 1-1 se muestra el contenido de almidón total, amilosa y amilopectina en distintas fuentes botánicas utilizadas comúnmente en la industria.

**Tabla 1-1.** Contenido de almidón, amilosa y amilopectina en distintas fuentes botánicas [65].

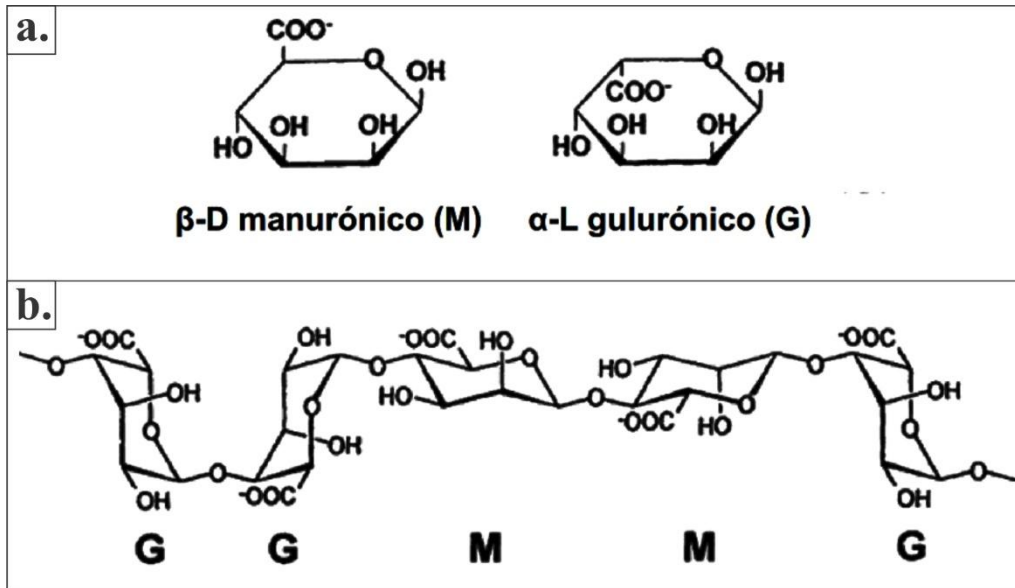
Fuentes de almidón	Contenido de almidón (%)	Contenido de amilosa (%)	Contenido de amilopectina (%)
<b>Papa</b>	60–80	25–31	69–75
<b>Arroz</b>	81–92	15–35	65–85
<b>Maíz</b>	70–75	17–28	75–83
<b>Mandioca</b>	20–32	19–22	28–81
<b>Legumbres</b>	50–60	36–42	58–64

Gracias a su abundancia, bajo costo y capacidad para biodegradarse en el ambiente, el almidón continúa siendo un material clave en la formulación de envases biodegradables, especialmente en combinación con otros polímeros o cargas funcionales.

#### 1.5.2.1.2. Alginato

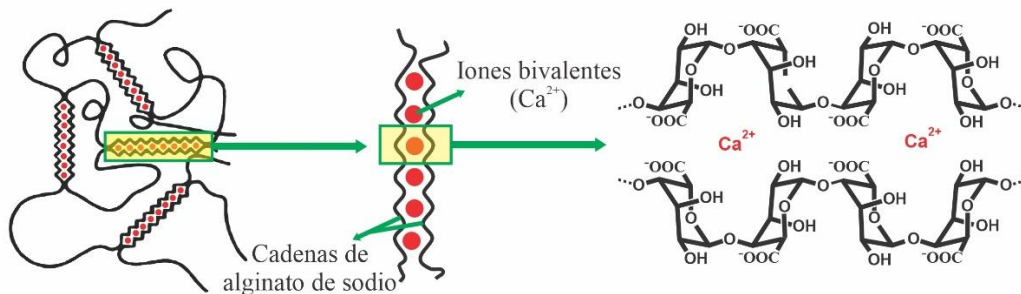
El alginato es un polisacárido natural extraído principalmente de algas pardas, que ha sido ampliamente utilizado en el desarrollo de recubrimientos comestibles, debido a su biocompatibilidad, biodegradabilidad y capacidad para formar geles mediante entrecruzamiento iónico [66].

Su estructura química está compuesta por bloques lineales de dos ácidos urónicos: el ácido  $\beta$ -D-manurónico (M) y el ácido  $\alpha$ -L-gulurónico (G), que se organizan en secuencias homopoliméricas (MM o GG) o heteropoliméricas (MG/GM) (Figura 1-3). Estas secuencias determinan las propiedades fisicoquímicas del polímero y su capacidad para formar estructuras tridimensionales estables en presencia de cationes divalentes como el calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) [67].



**Figura 1-3.** Estructura del polímero de alginato: Monómeros del alginato (a) y Conformación de la cadena de alginato (b) [67].

La formación de geles a partir de alginato ocurre mediante la interacción de los grupos carboxilo presentes en los bloques G con cationes metálicos, lo cual da lugar a una red tridimensional estabilizada por enlaces iónicos, descrita por el modelo estructural de “caja de huevo” (egg-box) (Figura 1-4). Este mecanismo permite generar una matriz polimérica continua que se adhiere a la superficie del fruto y actúa como barrera frente a la pérdida de humedad, el intercambio gaseoso y la entrada de microorganismos [68].



**Figura 1-4.** Gelificación del alginato según el modelo de caja de huevos [68].

En aplicaciones poscosecha, los recubrimientos a base de alginato han demostrado eficacia en la conservación de frutas como guayaba, ciruela, higo y fresa, contribuyendo a mantener la firmeza, reducir la tasa de respiración y limitar el desarrollo microbiano durante el almacenamiento. Esta funcionalidad puede potenciarse mediante la incorporación de otros biopolímeros, como el quitosano, o de componentes activos, como aceites esenciales, extractos vegetales o nanopartículas, que mejoran las propiedades antimicrobianas, antioxidantes y mecánicas del recubrimiento [69–71].

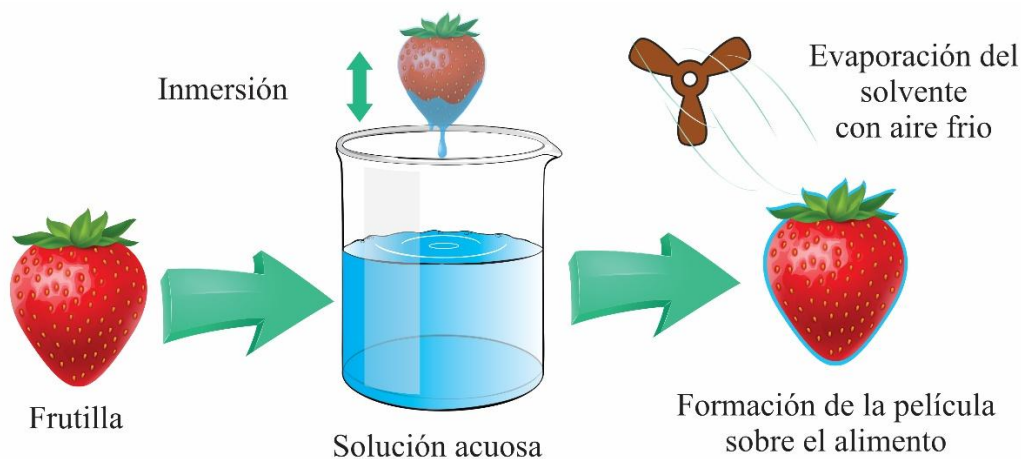
Una ventaja significativa del uso de alginato es que su aplicación y gelificación pueden realizarse a temperatura ambiente y sin disolventes orgánicos, lo cual resulta ideal para el recubrimiento de frutas frescas, sin afectar sus características sensoriales. Sin embargo, su alta afinidad por el agua limita su desempeño como barrera al vapor de agua, por lo que se han desarrollado estrategias de modificación química o formulaciones compuestas que mejoran su resistencia a la humedad y su estabilidad durante el almacenamiento [72].

### 1.5.2.2. Técnicas de aplicación de recubrimientos

A nivel tecnológico, las metodologías de aplicación de los recubrimientos incluyen la inmersión, aspersión, recubrimiento por tamboreo y el lecho fluidizado. Cada técnica ofrece ventajas particulares en términos de uniformidad de cobertura, adhesión, eficiencia de secado y escalabilidad industrial.

Entre las diversas técnicas empleadas en la agroindustria, la inmersión es una de las más utilizadas (Figura 1-5). Esta técnica consiste en sumergir el producto en la mezcla de recubrimiento, permitiendo que una capa delgada de la formulación se adhiera a su superficie. El proceso se desarrolla en tres etapas:

- i. Inmersión del producto y su permanencia en la solución, asegurando una adecuada humectación;
- ii. Escurrido del exceso de solución; y
- iii. Evaporación del solvente, que da lugar a la formación de una película sólida sobre el alimento [73].



**Figura 1-5.** Representación esquemática de la aplicación de recubrimientos mediante inmersión.

La efectividad del recubrimiento está influenciada por características como la viscosidad, densidad y tensión superficial de la solución, así como por las propiedades físico-químicas del alimento. La

técnica de inmersión es especialmente ventajosa para frutas y hortalizas debido a su simplicidad, bajo costo y adaptabilidad a diferentes escalas de producción.

### 1.5.2.3. Eficacia de la aplicación de recubrimientos en la conservación de frutas

La eficacia de estos recubrimientos ha sido demostrada en una amplia gama de frutas, incluyendo mango, manzana, plátano, fresa, cereza, guayaba y piña (Tabla 1-2). Diversos estudios han reportado que los recubrimientos comestibles disminuyen la pérdida de agua, retrasan el ablandamiento de tejidos, reducen el oscurecimiento enzimático y limitan la proliferación de microorganismos deteriorantes y patógenos [74].

Además, la incorporación de compuestos bioactivos, como extractos vegetales, aceites esenciales, polifenoles y antioxidantes, ha permitido desarrollar recubrimientos con funciones adicionales, capaces de inducir respuestas fisiológicas protectoras en los tejidos vegetales o de ejercer acción antimicrobiana directa [75].

Ejemplos relevantes incluyen el uso de carvacrol, un compuesto fenólico con actividad antimicrobiana, y el ácido salicílico, un ácido aromático que disminuye la biosíntesis de etileno y retrasa la senescencia [76,77].

**Tabla 1-2.** Ejemplos de Recubrimientos comestibles en frutas.

Componentes del Recubrimiento	Fruta Recubierta	Condiciones de almacenamiento	Efecto causado	Referencia
Alginato de sodio (1–3 %)	Mango ( <i>Mangifera indica</i> )	15 días a 25 °C	Retuvo la actividad de enzimas antioxidantes y ralentizó cambios bioquímicos durante el almacenamiento	[78]
Alginato de sodio + ác. cítrico / ác. Ascórbico	Manzana ( <i>Malus domestica</i> )	7 días a 4 °C	Disminuyó la pérdida de peso (0.33 % vs 0.58 %), redujo el índice de pardeamiento y la carga microbiana tras 7 días a 4 °C	[79]
Recubrimiento de almidón de arroz + ésteres de sacarosa	Plátano ( <i>Musa spp.</i> )	14 días a 25 °C	Retrasó la síntesis de etileno y redujo la tasa respiratoria, prolongando la vida útil de 8 a 14 días a 25 °C	[80]

Componentes del Recubrimiento	Fruta Recubierta	Condiciones de almacenamiento	Efecto causado	Referencia
Alginato de sodio + <i>Bacillus subtilis</i> SB8	Fresa ( <i>Fragaria × ananassa</i> )	10 días a 4 °C	En ensayo in vivo, redujo significativamente la infección por <i>Botrytis cinerea</i> y mostró fuerte actividad antifúngica	[81]
Alg./Quitosan 3 %/1 % + extracto de hojas de olivo	Cereza ( <i>Prunus avium</i> )	20 días a 25 °C	Retrasó el pardeamiento y conservó la firmeza; preservó compuestos fenólicos tras 20 días a 25 °C	[82]
Película de ACS (almidón de yuca acetilado) + HEC	Guayaba ( <i>Psidium guajava</i> )	13 días a 25 °C	Aumentó la firmeza, mantuvo el color verde de la piel y retrasó la maduración, extendiendo la vida útil	[83]
Alginate de sodio y su mezcla con ácido ascórbico	Piña ( <i>Ananas comosus</i> )	10 días a 4 °C	Mantuvo pH (~3.74), sólidos solubles (~11 °Brix) y acidez (~0.64 %); mejoró la apariencia visual respecto al control	[84]

Además de sus funciones como barrera física y de conservación, los recubrimientos comestibles han demostrado desempeños relevantes en la protección frente a procesos oxidativos, pérdida de firmeza y desarrollo de pardeamientos enzimáticos [85]. Los mecanismos responsables incluyen:

- La reducción del acceso al oxígeno.
- La inmovilización de compuestos activos.
- La inducción de enzimas antioxidantes, como la catalasa y la superóxido dismutasa.

En frutas altamente perecederas, como la fresa, el plátano o el aguacate, los recubrimientos funcionalizados han logrado duplicar el tiempo de conservación bajo refrigeración, sin comprometer la aceptabilidad sensorial del producto [86,87].

### 1.5.3. Envases y embalajes en la agroindustria

El uso de polímeros biobasados en envases y embalajes ha ganado relevancia en la agroindustria, impulsado por la necesidad de reducir el impacto ambiental asociado a los materiales convencionales.

Se estima que el mercado mundial de películas biodegradables alcanzará un valor de 1400 millones de dólares para el año 2026, con una tasa de crecimiento anual compuesta (CAGR) del 7.2 % [88] En 2021, este mercado ya se valoraba en aproximadamente 1000 millones de dólares [88].

Este crecimiento sostenido se atribuye principalmente al aumento de la conciencia global sobre los efectos negativos de los residuos plásticos en el ambiente, particularmente en la contaminación del aire, el agua y los suelos [89].

El mercado también está siendo impulsado por una creciente demanda en sectores clave como el agroalimentario, hortícola y agrícola [90]. En este contexto, se prevé un incremento en la necesidad de películas biodegradables y bolsas compostables para aplicaciones en el envasado de alimentos, motivado en parte por el interés de grandes empresas en adoptar etiquetas de “envase verde” como estrategia de diferenciación y posicionamiento de marca [91].

El envasado cumple funciones esenciales en la agroindustria: protege los alimentos frente a daños físicos, pérdida de calidad y contaminación microbiológica, y además facilita su almacenamiento, transporte y comercialización [92]. Sin embargo, los materiales convencionales, especialmente los plásticos derivados del petróleo, presentan serias limitaciones en términos de sostenibilidad, ya que provienen de fuentes no renovables y pueden tardar cientos de años en degradarse [89]. Su acumulación genera importantes problemas ambientales, como la obstrucción de sistemas de alcantarillado, la contaminación de cuerpos de agua y el deterioro de los ecosistemas marinos.

Frente a esta problemática, han surgido diversas estrategias como la restricción de plásticos de un solo uso, la promoción del reciclaje, y el diseño de envases reutilizables o reciclables [93]. Además, el desarrollo de materiales a partir de recursos renovables y capaces de degradarse mediante la acción de microorganismos representa una alternativa prometedora para avanzar hacia sistemas de envasado sostenibles en la agroindustria.

#### **1.5.3.1. Polímeros biodegradables y/o biobasados empleados en la fabricación de envases y embalajes para la industria alimentaria y agrícola**

Los materiales derivados de polímeros biodegradables y/o biobasados han adquirido una creciente demanda en la agroindustria, debido a los requerimientos normativos y comerciales asociados a la sostenibilidad [94].

Entre los bioplásticos más empleados se encuentran el ácido poliláctico (PLA), los polihidroxialcanoatos (PHA), el polihidroxibutirato (PHB), los polímeros derivados de soja, los poliésteres de celulosa, los materiales a base de almidón, y el polítrimetileno tereftalato (PTT) [95–

98]. En particular, el PLA y los PHA se destacan como materiales ampliamente utilizados en aplicaciones de envasado de alimentos.

El PLA se ha consolidado en la industria debido a sus propiedades termoplásticas, facilidad de procesamiento y compatibilidad con tecnologías convencionales de envasado [98]. Diversos estudios han demostrado que este material presenta propiedades mecánicas y de barrera comparables a las de ciertos plásticos derivados del petróleo [98]. Además, su biodegradabilidad en condiciones de compostaje industrial lo convierte en una opción atractiva para aplicaciones de un solo uso.

Por su parte, los PHA presentan excelente biodegradabilidad junto con buenas propiedades mecánicas [99]. No obstante, su aplicación a gran escala aún se ve limitada por altos costos de producción y desafíos asociados al escalamiento industrial [100].

Los polímeros naturales, como el almidón y la celulosa, también se han empleado ampliamente en el desarrollo de envases y embalajes. Su origen renovable, combinado con su biodegradabilidad y el potencial de funcionalización, los posiciona como opciones estratégicas frente a los desafíos ecológicos actuales. Las películas a base de almidón presentan una alta capacidad de biodegradación, pueden producirse a bajo costo y se adaptan a diversas aplicaciones, desde películas tradicionales hasta formas moldeadas. Las propiedades inherentes del almidón, como su abundancia y comestibilidad, lo convierten en una opción particularmente atractiva para el envasado de alimentos [101,102].

Además, estas películas han demostrado capacidad para prolongar la vida útil de productos alimentarios, proporcionando protección frente a factores ambientales como la humedad, la luz y el oxígeno [103,104].

En aplicaciones de envasado, resulta necesario optimizar parámetros como la permeabilidad al oxígeno y a otros gases, la resistencia química, la barrera a la radiación UV, la transparencia, la hidrofobicidad y las propiedades mecánicas (por ejemplo, resistencia a la tracción, elasticidad y módulo elástico) [105–109]. Adicionalmente, la capacidad de biodegradarse bajo condiciones ambientales reales representa un criterio clave, dado que en muchos países la infraestructura para compostaje industrial es limitada [110]. Por ello, el diseño de materiales para envases y embalajes debe garantizar su funcionalidad durante el uso y, al mismo tiempo, asegurar su degradabilidad tras su disposición final [110].

## 1.6. Métodos de fabricación

### 1.6.1. Proceso por evaporación de solvente (Casting)

La técnica de fundición en solución, también conocida como colado con solvente o método de evaporación de disolvente, es ampliamente empleada en entornos de laboratorio y escalas piloto debido a la simplicidad de su implementación y a la facilidad para controlar variables del proceso [111]. Consiste en disolver o dispersar un biopolímero comestible en un solvente adecuado (usualmente agua o mezclas hidroalcohólicas), utilizando calentamiento y agitación para favorecer su solubilización [112,113].

A esta solución se le agregan plastificantes naturales, como polioles (ej. glicerol, sorbitol) o azúcares de bajo peso molecular, que mejoran la flexibilidad y manejabilidad de la película resultante. Una vez obtenida una mezcla homogénea, esta se vierte sobre moldes planos, tales como placas de Petri o bandejas de vidrio, acrílico o silicona. Se realiza un paso de desgasificación para eliminar burbujas, mediante vacío o ultrasonido, y posteriormente se permite la evaporación del solvente, ya sea a temperatura ambiente o en estufas con control térmico. Las películas secas se desmoldan cuidadosamente y se almacenan bajo condiciones controladas de temperatura, humedad y luz para preservar sus propiedades [114,115].

Este método también permite la producción de películas multicapa, mediante la aplicación secuencial de diferentes soluciones sobre una misma base, dejando secar entre capas. Aunque se ha consolidado como técnica estándar en investigación, el enfoque ha estado más orientado a la formulación y funcionalización de películas que a la mejora del proceso en sí [116,117].

Sin embargo, su principal limitación a escala industrial radica en su naturaleza discontinua, que reduce la productividad y dificulta su adopción en líneas de producción de alto rendimiento. Para abordar esta limitación, se han propuesto estrategias de escalado basadas en procesos de secado continuo, como cintas transportadoras y sistemas de secado por aire caliente o infrarrojo [118].

En definitiva, la técnica de fundición en solución ofrece gran versatilidad y precisión en la formulación, siendo ideal para el desarrollo de películas funcionales en fase experimental, previas a su adaptación a métodos de procesamiento más industrializables.

## **1.6.2. Proceso de extrusión seguido de termo-compresión o calandrado**

La extrusión es una técnica de procesamiento térmico en condiciones de baja humedad, ampliamente utilizada para la obtención de mezclas y compuestos a base de polímeros biodegradables. Este proceso se basa en la plastificación de los polímeros al ser calentados por encima de su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) [119].

El sistema de extrusión está constituido por un cilindro con control térmico, dentro del cual se alojan uno o dos husillos que transportan el material desde la zona de alimentación hasta la boquilla o matriz. Durante este trayecto, el material es sometido a un incremento de presión y a fuerzas de corte, que favorecen su homogeneización, plastificación y fusión (Figura 1-6).

Los parámetros que determinan el rendimiento del proceso comprenden la composición del material, la velocidad de alimentación, la velocidad de rotación del husillo, el perfil de temperatura del cilindro, y la geometría de la boquilla. Estos factores condicionan a su vez otras variables del proceso, como el grado de llenado del husillo, la energía mecánica específica, el par de torsión, la presión en la matriz, el tiempo de residencia y la temperatura final del producto.

En particular, las extrusoras de doble husillo co-rotantes operan por desplazamiento positivo, lo cual reduce la fricción interna y mejora la mezcla y el transporte del material, siendo especialmente efectivas en formulaciones con biopolímeros [120].

Sin embargo, pese a sus ventajas en términos de producción continua, eficiencia de mezcla y reproducibilidad, esta tecnología presenta algunas limitaciones, tales como altos costos iniciales, mayores requerimientos de mantenimiento, y el riesgo de degradación térmica de los polímeros naturales sensibles al calor [73].

Una vez extruido, el material se enfría y se granula para obtener pellets, que pueden almacenarse y emplearse posteriormente en procesos de conformado. Este paso intermedio permite estabilizar el material y facilitar su manejo en etapas posteriores como la termo-compresión.

La termo-compresión, comúnmente utilizada para la obtención de películas poliméricas, consiste en prensar los pellets bajo condiciones controladas de presión y temperatura, promoviendo su reblandecimiento, fusión y conformación en una matriz continua [121]. Este proceso también se representa en la Figura 1-6.

Al igual que la extrusión, la termo-compresión explota el comportamiento termoplástico de los polímeros, que deben ser calentados por encima de su  $T_g$  para fluir adecuadamente [122]. La geometría del molde define las dimensiones de la película, mientras que los parámetros operativos (presión, temperatura y tiempo de prensado) determinan su espesor, uniformidad y microestructura.

Esta técnica ofrece ventajas significativas frente al método de colado con solvente (casting), tales como mayor velocidad de producción, ausencia de solventes y mejor adaptabilidad a la escala industrial.

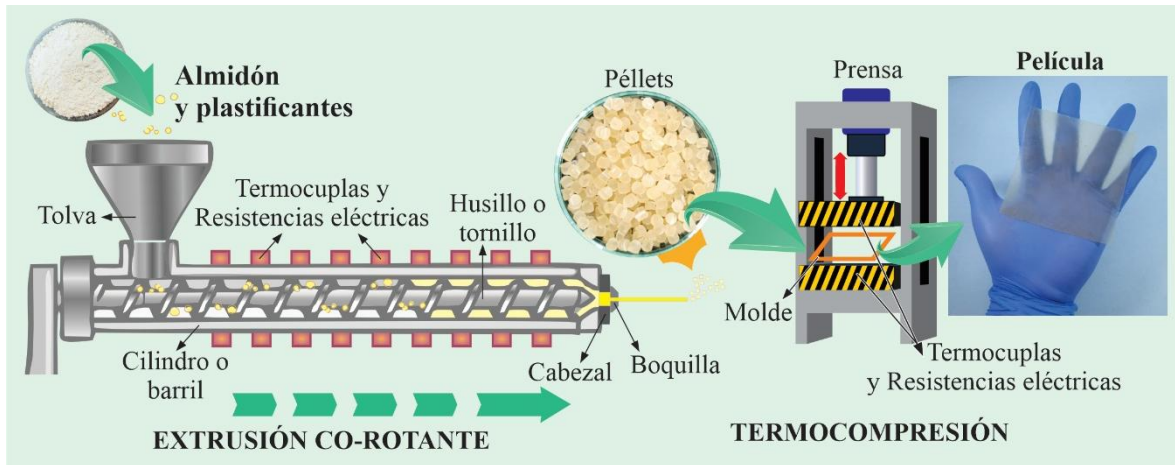


Figura 1-6. Representación esquemática de los procesos de extrusión y termocompresión.

### 1.6.3. Técnica de electroestirado

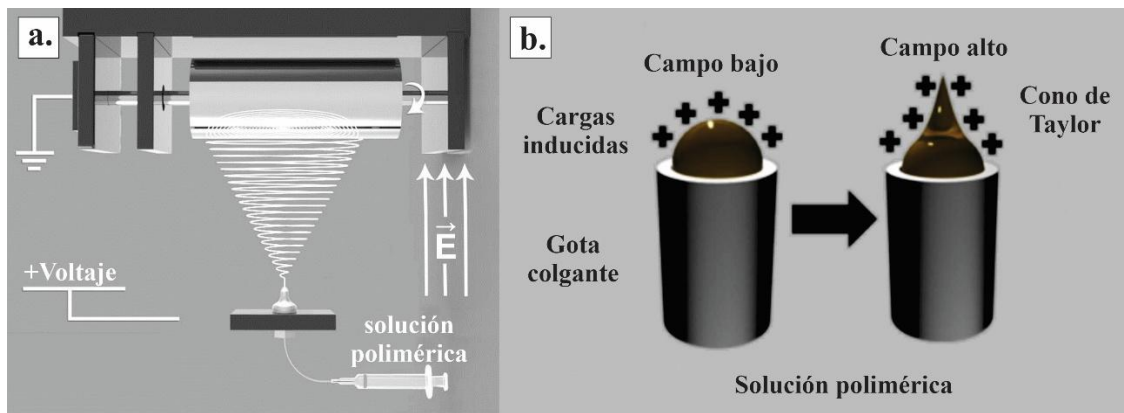
El electroestirado (electrospinning) es una técnica ampliamente empleada para la producción de fibras continuas de diámetro nanométrico, mediante el estiramiento de una solución polimérica viscoelástica inducido por un campo eléctrico de alto voltaje. Esta tecnología fue inicialmente patentada por Formhals en 1934, aunque su desarrollo cobró un renovado impulso en la década de 1990, a partir de los trabajos de Reneker y colaboradores [123,124], despertando un creciente interés tanto en la investigación académica como en su aplicación industrial. Actualmente, existen equipos comerciales que permiten la obtención controlada de fibras y tejidos nanométricos mediante esta técnica.

#### Generalidades y principios básicos

El sistema básico utilizado para llevar a cabo el proceso de electroestirado consta de tres componentes esenciales: una fuente de alto voltaje, un colector metálico conectado a tierra, y un sistema de alimentación que incluye una jeringa o tubo con una aguja de pequeño calibre que contiene la solución polimérica (Figura 7a). La fuente eléctrica genera un campo electromagnético que induce cargas en

la solución contenida en la aguja, la cual actúa como electrodo activo, mientras que el colector completa el circuito.

Cuando el campo aplicado es débil, la tensión superficial mantiene una gota en la punta de la aguja [125–127]. Sin embargo, al incrementarse la intensidad del campo, las cargas inducidas dentro del líquido generan fuerzas repulsivas que contrarrestan la tensión superficial [128]. Esta interacción provoca la deformación de la gota hacia una estructura cónica denominada cono de Taylor, previa a la emisión del jet. Una vez superado el umbral de voltaje crítico, el equilibrio de fuerzas se rompe y se libera un jet fino que se dirige hacia el colector. Durante su trayecto, el chorro se alarga progresivamente y reduce su diámetro (Figura 1-7b).



**Figura 1-7.** Esquema del proceso de electroestirado (a) [129] y Esquema de la formación del cono de Taylor previo a la emisión del jet (b) [130].

La formación de fibras continuas o gotas depende de la relación entre la cohesión interna del líquido y la repulsión electrostática. Si la cohesión es insuficiente, la emisión ocurre en forma de gotas discontinuas, fenómeno conocido como electrospray. Por el contrario, cuando la cohesión es adecuada, se forma un jet continuo, que se estira axialmente y presenta oscilaciones rápidas, generando fibras con diámetros micro o nanométricos.

Este comportamiento está influenciado por tres tipos principales de inestabilidades que afectan al jet [125,126]. La primera es la inestabilidad de Rayleigh, característica de sistemas con baja viscosidad o con campos eléctricos débiles. En estas condiciones, el jet se fragmenta en gotas (beads) debido a la escasa densidad de cadenas poliméricas entrelazadas y su limitada resistencia al campo aplicado. Esta inestabilidad puede eliminarse aumentando la concentración del polímero o la intensidad del campo.

Posteriormente, el jet experimenta otras dos perturbaciones: la inestabilidad de doblado (axisimétrica) y la inestabilidad de batido (no simétrica), ambas originadas por el exceso de carga. Estas

inestabilidades provocan movimientos espirales y oscilaciones transversales, que favorecen el alargamiento adicional del chorro. En particular, durante la inestabilidad de batido, el jet describe trayectorias helicoidales o en espiral, aumentando su diámetro conforme se aproxima al colector. En este trayecto, el solvente se evapora, y las fibras se depositan formando estructuras de morfología variada, como fibras cilíndricas, cintas planas o configuraciones porosas.

### **Optimización de los parámetros**

El desempeño del proceso de electroestirado depende de una amplia variedad de factores que pueden agruparse en dos categorías principales: parámetros asociados a la solución polimérica y condiciones operativas y ambientales del sistema.

#### **- Parámetros de la solución:**

Entre las propiedades más relevantes se encuentran la viscosidad, la conductividad eléctrica y la tensión superficial. Si bien estos parámetros son de naturaleza macroscópica, su origen se vincula con fenómenos moleculares, tales como las interacciones entre las cadenas del polímero y el disolvente, así como con propiedades intrínsecas del polímero, como la masa molar, la estructura química, la conformación física y la distribución molecular.

Una baja concentración de polímero puede generar una viscosidad insuficiente, lo cual impide el entrecruzamiento adecuado de cadenas y da lugar a la ruptura prematura del jet antes de su llegada al colector. En cambio, concentraciones excesivas incrementan la dificultad de inyección, requieren campos eléctricos más intensos, y tienden a producir fibras de mayor diámetro promedio.

Asimismo, la tensión superficial de la solución debe ser lo suficientemente baja para permitir la formación estable del cono de Taylor, favoreciendo la acumulación de carga en la superficie de la gota, condición necesaria para iniciar la emisión del jet bajo la acción del campo eléctrico.

#### **- Parámetros operativos y ambientales:**

Los factores de operación incluyen el voltaje aplicado, el caudal de alimentación, la distancia entre la punta de la aguja y el colector, y en el caso de colectores móviles, la velocidad de rotación. A estos se suman condiciones ambientales tales como la temperatura, la presión atmosférica, la humedad relativa y la velocidad del aire en la cámara de trabajo, que afectan tanto la dinámica del chorro como la velocidad de evaporación del solvente.

La identificación de un conjunto de condiciones óptimas para cada sistema específico es fundamental, ya que pequeñas variaciones pueden alterar significativamente la morfología, uniformidad y diámetro

de las fibras obtenidas. Por ejemplo, una reducción en la distancia entre el inyector y el colector puede modificar la forma o distribución de las fibras, mientras que un aumento en dicha distancia o una disminución del campo eléctrico puede reducir la formación de gotas, aun cuando la concentración polimérica se mantenga constante.

Finalmente, el campo eléctrico aplicado no solo regula la emisión del jet, sino que también puede influir en la formación de patrones superficiales periódicos en las fibras, dependiendo de su intensidad y de la respuesta fisicoquímica del sistema.

## 1.7. Envases activos

El concepto de envase activo ha ganado gran interés en la industria alimentaria en los últimos años. Este tipo de tecnología de envasado implica la incorporación de componentes funcionales en el material del envase, con el objetivo de mantener la frescura, preservar los nutrientes y prolongar la vida útil de los productos alimenticios. Entre los compuestos activos más comúnmente utilizados se encuentran los adsorbentes de oxígeno, liberadores y adsorbentes de dióxido de carbono, reguladores de humedad, agentes antimicrobianos y secuestradores de etileno [131].

### 1.7.1. Adsorbentes de oxígeno

Los adsorbentes de oxígeno ayudan a prevenir la descomposición, el desarrollo de sabores indeseados, los cambios de color, la pérdida de nutrientes y la proliferación microbiana, todos ellos asociados a la presencia de oxígeno residual en el interior del envase. Estos compuestos funcionan al reducir la concentración de oxígeno en el espacio de cabeza del empaque, lo que inhibe los procesos de oxidación y el crecimiento de microorganismos aeróbicos.

Entre los adsorbentes más empleados se encuentran el óxido ferroso, la zeolita, el ácido ascórbico y enzimas como la glucosa oxidasa. Estos ingredientes activos pueden interactuar con el oxígeno mediante distintos mecanismos, tales como la formación de peróxidos o la catálisis de reacciones de oxidación-reducción, lo que contribuye a extender la vida útil de los productos alimenticios.

Además, adsorbentes como el carbón activado y las nanopartículas de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) también se incorporan en películas de empaque, permitiendo una eliminación eficiente del oxígeno. Estos sistemas han demostrado eficacia en la conservación de productos como frutos secos (p. ej., almendras), bebidas y carnes, al preservar su calidad sensorial y valor nutricional [132,133].

### 1.7.2. Liberadores y adsorbentes de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ )

Los liberadores y adsorbentes de  $\text{CO}_2$  son fundamentales en el empaque de productos alimenticios como los fermentados, carnes y frutas, con el fin de mantener una atmósfera modificada que inhiba el crecimiento microbiano y preserve la frescura de los productos. Los adsorbentes de  $\text{CO}_2$  actúan evitando la acumulación excesiva de este gas dentro del envase. Estos adsorbentes, como el hidróxido de calcio, el gel de sílice y el óxido de calcio, ayudan a prevenir la oxidación y actúan como antimicrobianos para retrasar la proliferación microbiana. Por otro lado, los emisores de  $\text{CO}_2$  liberan este gas en el espacio de cabeza del envase para mantener condiciones internas óptimas, lo que favorece la conservación de productos como panificados, carnes y lácteos, al reducir el crecimiento

microbiano y extender la vida útil del alimento. Los emisores de CO<sub>2</sub> también se emplean junto con adsorbentes de oxígeno en sistemas bifuncionales, para maximizar el efecto de la atmósfera modificada, promoviendo la frescura y conservación de los alimentos [134,135].

### **1.7.3. Absorbedores de humedad**

Los absorbedores de humedad, como el gel de sílice, las arcillas activadas, óxidos metálicos y polímeros superabsorbentes, juegan un papel crucial en la preservación de productos sensibles al agua, previniendo su deterioro al absorber el exceso de humedad presente en los envases. La humedad excesiva en los alimentos puede inducir descomposición, proliferación microbiana y pérdida de calidad, lo que afecta la durabilidad y aceptabilidad del producto. Estos materiales son esenciales en productos secos y en aquellos en los que el equilibrio de humedad es fundamental para mantener su calidad. Por ejemplo, los absorbentes de humedad evitan el humedecimiento de productos crujientes y la formación de grumos en alimentos higroscópicos. Se utilizan principalmente en sachets y almohadillas hechas de materiales como polipropileno, polietileno y celulosa, combinados con polímeros absorbentes como carboximetilcelulosa, sales de poliacrilato y sílica. Los absorbentes de humedad también son necesarios para productos hortícolas, ya que los cambios de temperatura pueden influir en la distribución de la humedad. Su aplicación es fundamental en alimentos como frutas secas, galletas, snacks y productos cárnicos, y se ha demostrado que mejoran significativamente la vida útil de estos productos [136,137].

### **1.7.4. Antimicrobianos**

Los agentes antimicrobianos, como nanopartículas metálicas (Ag<sup>+</sup>, ZnO), aceites esenciales (de clavo, orégano, y romero) y sus componentes (p. ej., carvacrol y eugenol), quitosano, lisozima, nisina y otros compuestos naturales o sintéticos, son incorporados en el envase para inhibir el crecimiento de bacterias, hongos y levaduras. Estos compuestos actúan al interactuar con los microorganismos presentes, alterando sus membranas celulares o bloqueando sus mecanismos metabólicos, lo que contribuye a extender la vida útil de los productos. Las nanopartículas de plata y zinc, en particular, son altamente efectivas debido a su pequeña escala y alta reactividad, lo que les permite eliminar una amplia gama de patógenos. Además, los aceites esenciales de plantas como el clavo, el orégano y el romero son naturales y ofrecen una solución ecológica para el control microbiano sin recurrir a productos químicos sintéticos [138,139].

### 1.7.5. Antioxidantes

Los antioxidantes, tanto naturales (como extractos vegetales, polifenoles y antocianinas) como sintéticos (butihidroxitolueno – BHT, y butilhidroxianisol – BHA), se incorporan en los materiales de empaque para proteger los lípidos de la oxidación. La oxidación de los lípidos, que es responsable del enranciamiento y la pérdida de calidad en los alimentos, puede ser controlada mediante la incorporación de estos compuestos, que actúan neutralizando los radicales libres y previniendo la degradación de las grasas. Los antioxidantes naturales, como los polifenoles y las antocianinas, ofrecen una alternativa potencialmente más segura a los antioxidantes sintéticos, mientras que compuestos como el BHA y el BHT proporcionan una acción eficaz contra la oxidación en productos empaquetados. Estos agentes no solo prolongan la frescura y la calidad sensorial de los alimentos, sino que también contribuyen a preservar su estabilidad nutricional [140,141].

### 1.7.6. Secuestradores de etileno

El etileno ( $C_2H_4$ ) es una hormona vegetal gaseosa que regula procesos fisiológicos clave como la maduración y la senescencia, particularmente en frutas climatéricas. Para mitigar su efecto y extender la vida útil de los productos hortofrutícolas, se emplean materiales secuestrantes de etileno, tales como permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ), dióxido de titanio ( $TiO_2$ ), zeolitas y carbón activado (CA). Estos sistemas actúan mediante mecanismos combinados de oxidación química y adsorción física, disminuyendo la concentración de etileno en el entorno de almacenamiento y ralentizando así los procesos metabólicos asociados a la maduración.

Las frutas climatéricas, como el tomate, el plátano y el mango, producen etileno de forma autocatalítica una vez iniciada la fase climatérica, lo que acelera su maduración. En contraste, las frutas no climatéricas, como los cítricos y las uvas, presentan una baja producción de etileno y no exhiben incrementos significativos tras la cosecha.

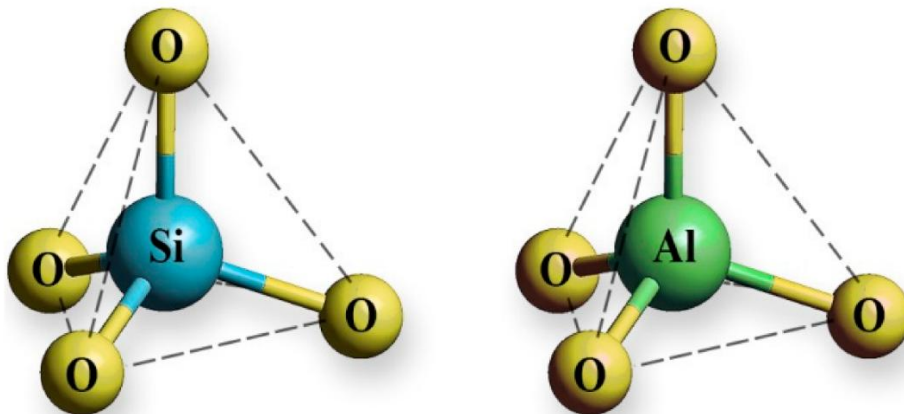
El uso de tecnologías de envasado activo que controlan los niveles de etileno es fundamental para preservar la calidad postcosecha de frutas y verduras, evitando la sobremaduración, el deterioro y las pérdidas económicas asociadas [142–146].

#### 1.7.6.1. Materiales usados en el control de etileno

- **Zeolitas**

Las zeolitas son minerales cristalinos de origen natural o sintético, caracterizados por una estructura microporosa que les permite adsorber gases como el etileno de manera eficiente. Compuestas

principalmente por unidades tetraédricas de silicio (Si) y aluminio (Al), las zeolitas presentan cavidades y canales intracristalinos de dimensiones moleculares, lo que facilita la captura selectiva de gases (Figura 1-8). Gracias a su alta área superficial, capacidad de intercambio catiónico y estabilidad térmica, este material resulta especialmente eficaz para la adsorción de etileno, contribuyendo a la ralentización de los procesos de maduración en frutas y hortalizas.



**Figura 1-8.** Unidades tetraédricas  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  y  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  de una red de zeolita [147].

Las zeolitas modificadas, como aquellas dopadas con cationes potasio ( $\text{K}^+$ ) o hidrógeno ( $\text{H}^+$ ), han demostrado una mayor capacidad de adsorción, debido a la modificación de su acidez y selectividad. Este tipo de materiales se utiliza frecuentemente en sistemas de envasado activo, donde, en combinación con agentes oxidantes como el permanganato de potasio, se logra una sinergia que optimiza la eliminación de etileno y prolonga la vida útil de productos hortofrutícolas.

Además, las zeolitas presentan la ventaja de ser regenerables y reutilizables, lo que las convierte en una alternativa económica y ambientalmente sostenible para aplicaciones en conservación de alimentos [148].

- **Carbón activado**

El carbón activado (CA) es un material amorfo altamente poroso, obtenido mediante pirólisis controlada de materiales carbonosos, como biomasa, cáscaras, residuos agrícolas o maderas. Su extensa área superficial específica, que puede superar los  $4000 \text{ m}^2/\text{g}$ , junto con su estructura microporosa, lo convierten en un excelente adsorbente para la captura de etileno en aplicaciones poscosecha.

En su forma granular o en polvo, el CA ha demostrado ser eficaz en la adsorción de gases traza, incluyendo el etileno, prolongando la vida útil de frutas y hortalizas al reducir la velocidad de

maduración. En sistemas de envasado activo, se emplea como componente funcional para mantener baja la concentración de etileno en el entorno inmediato del producto.

El carbón activado destaca también por su bajo costo, facilidad de uso y capacidad de regeneración, lo cual lo convierte en una alternativa técnica y ambientalmente sostenible para su implementación en tecnologías de conservación poscosecha [149,150].

## 1.8. Conclusiones

Este capítulo presentó una revisión del estado del arte sobre los desarrollos recientes en el uso de materiales poliméricos biobasados y/o biodegradables orientados a su aplicación como recubrimientos comestibles activos, envases biodegradables y sistemas de liberación controlada de insumos agrícolas. La literatura analizada muestra que, si bien estas aplicaciones han sido ampliamente exploradas en condiciones de laboratorio, su validación en entornos operativos reales sigue siendo limitada. Esta brecha entre investigación experimental y aplicación práctica dificulta los procesos de transferencia tecnológica. No obstante, tales limitaciones representan oportunidades para avanzar hacia enfoques interdisciplinarios que incorporen evaluaciones funcionales, análisis de escalabilidad y criterios de sostenibilidad en contextos reales de uso.

En el marco general de esta tesis, este capítulo proporciona un estado del arte actualizado que delimita los alcances técnicos y metodológicos sobre los cuales se estructuran los capítulos posteriores, enfocados en soluciones poliméricas para la conservación poscosecha de frutas y la liberación controlada de fertilizantes.

## Referencias

- [1] Food and Agriculture Organization. Assessment of agricultural plastics and their sustainability: a call for action. Rome: FAO; 2021.
- [2] Piehl S, Leibner A, Löder MGJ, Dris R, Bogner C, Laforsch C. Identification and quantification of macro- and microplastics on an agricultural farmland. *Sci Rep* 2018;8:17950. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-36172-y>.
- [3] Kublik S, Gschwendtner S, Magritsch T, Radl V, Rillig MC, Schloter M. Microplastics in soil induce a new microbial habitat, with consequences for bulk soil microbiomes. *Front Environ Sci* 2022;10. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.989267>.
- [4] de Souza Machado AA, Lau CW, Till J, Kloas W, Lehmann A, Becker R, et al. Impacts of Microplastics on the Soil Biophysical Environment. *Environ Sci Technol* 2018;52:9656–65. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02212>.
- [5] Maraveas C. Production of Sustainable and Biodegradable Polymers from Agricultural Waste. *Polymers (Basel)* 2020;12:1127. <https://doi.org/10.3390/polym12051127>.
- [6] Mukherjee C, Varghese D, Krishna JS, Boominathan T, Rakeshkumar R, Dineshkumar S, et al. Recent advances in biodegradable polymers – Properties, applications and future prospects. *Eur Polym J* 2023;192:112068. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112068>.
- [7] Kim MS, Chang H, Zheng L, Yan Q, Pflieger BF, Klier J, et al. A Review of Biodegradable Plastics: Chemistry, Applications, Properties, and Future Research Needs. *Chem Rev* 2023;123:9915–39. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00876>.
- [8] Meng M, Wang S, Xiao M, Meng Y. Recent Progress in Modification and Preparations of the Promising Biodegradable Plastics: Polylactide and Poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Sustainable Polymer & Energy* 2023;1:10006–10006. <https://doi.org/10.35534/spe.2023.10006>.
- [9] Itabana BE, Mohanty AK, Dick P, Sain M, Bali A, Tiessen M, et al. Poly (Butylene Adipate-Co-Terephthalate) (PBAT) – Based Biocomposites: A Comprehensive Review. *Macromol Mater Eng* 2024;309. <https://doi.org/10.1002/mame.202400179>.
- [10] Wei H, Seidi F, Zhang T, Jin Y, Xiao H. Ethylene scavengers for the preservation of fruits and vegetables: A review. *Food Chem* 2021;337:127750. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127750>.

- [11] Blancas-Benitez FJ, Montaña-Leyva B, Aguirre-Güitrón L, Moreno-Hernández CL, Fonseca-Cantabrana Á, Romero-Islas L del C, et al. Impact of edible coatings on quality of fruits: A review. *Food Control* 2022;139:109063. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2022.109063>.
- [12] Zanino A, Pizzetti F, Masi M, Rossi F. Polymers as controlled delivery systems in agriculture: The case of atrazine and other pesticides. *Eur Polym J* 2024;203:112665. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112665>.
- [13] Utracki LA. *Polymer industry. Commercial Polymer Blends*, Boston, MA: Springer US; 1998, p. 8–52. [https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5789-0\\_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5789-0_2).
- [14] Olatunji O. *A History of Plastics. Re-envisioning Plastics Role in the Global Society*, Cham: Springer Nature Switzerland; 2024, p. 11–26. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-48945-7\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-031-48945-7_2).
- [15] Stanley J, Culliton D, Jovani-Sancho A-J, Neves AC. The Journey of Plastics: Historical Development, Environmental Challenges, and the Emergence of Bioplastics for Single-Use Products. *Eng* 2025;6:17. <https://doi.org/10.3390/eng6010017>.
- [16] Rasmussen SC. From Parkesine to Celluloid: The Birth of Organic Plastics. *Angewandte Chemie International Edition* 2021;60:8012–6. <https://doi.org/10.1002/anie.202015095>.
- [17] Vijayendran BR, editor. *BioProducts*. De Gruyter; 2023. <https://doi.org/10.1515/9783110791228>.
- [18] Jha S, Akula B, Enyioma H, Novak M, Amin V, Liang H. Biodegradable Biobased Polymers: A Review of the State of the Art, Challenges, and Future Directions. *Polymers (Basel)* 2024;16:2262. <https://doi.org/10.3390/polym16162262>.
- [19] Berezina N, Martelli SM. *Bio-based Polymers and Materials. Renewable Resources for Biorefineries*, The Royal Society of Chemistry; 2014, p. 1–28. <https://doi.org/10.1039/9781782620181-00001>.
- [20] Bher A, Mayekar PC, Auras RA, Schvezov CE. Biodegradation of Biodegradable Polymers in Mesophilic Aerobic Environments. *Int J Mol Sci* 2022;23:12165. <https://doi.org/10.3390/ijms232012165>.
- [21] Chandra R. Biodegradable polymers. *Prog Polym Sci* 1998;23:1273–335. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(97\)00039-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00039-7).

- [22] Lenz RW. Biodegradable polymers. *Biopolymers I*, Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag; n.d., p. 1–40. <https://doi.org/10.1007/BFb0027550>.
- [23] biobased. *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, Research Triangle Park, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC); 2025. <https://doi.org/10.1351/goldbook.09592>.
- [24] Ashter SA. Introduction. *Introduction to Bioplastics Engineering*, Elsevier; 2016, p. 1–17. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39396-6.00001-4>.
- [25] Ribba LI, Ochoa Yepes OJ, Díaz ED, Goyanes SN. Alternativas a los Plásticos Convencionales: las dos caras de los plásticos verdes. In: Academia Nacional de Ciencias Exactas F y N, editor. *Residuos plasticos en argentina: Su impacto ambiental y en el desafio de la economia circular*, 2020, p. 42–57.
- [26] Ferreira F V., Cividanes LS, Gouveia RF, Lona LMF. An overview on properties and applications of poly(butylene adipate- *co* -terephthalate)–PBAT based composites. *Polym Eng Sci* 2019;59. <https://doi.org/10.1002/pen.24770>.
- [27] Müller R-J, Kleeberg I, Deckwer W-D. Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents. *J Biotechnol* 2001;86:87–95. [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(00\)00407-7](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(00)00407-7).
- [28] Gan Z, Kuwabara K, Yamamoto M, Abe H, Doi Y. Solid-state structures and thermal properties of aliphatic–aromatic poly(butylene adipate-*co*-butylene terephthalate) copolyesters. *Polym Degrad Stab* 2004;83:289–300. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00274-X](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00274-X).
- [29] Cranston E, Kawada J, Raymond S, Morin FG, Marchessault RH. Cocrystallization Model for Synthetic Biodegradable Poly(butylene adipate- *c o* - butylene terephthalate). *Biomacromolecules* 2003;4:995–9. <https://doi.org/10.1021/bm034089n>.
- [30] Raquez J, Nabar Y, Narayan R, Dubois P. In situ compatibilization of maleated thermoplastic starch/polyester melt-blends by reactive extrusion. *Polym Eng Sci* 2008;48:1747–54. <https://doi.org/10.1002/pen.21136>.
- [31] Ren J, Fu H, Ren T, Yuan W. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-*co*-terephthalate). *Carbohydr Polym* 2009;77:576–82. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.01.024>.

- [32] Arruda LC, Magaton M, Bretas RES, Ueki MM. Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends. *Polym Test* 2015;43:27–37. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.02.005>.
- [33] Coltelli M, Maggiore I Della, Bertoldo M, Signori F, Bronco S, Ciardelli F. Poly(lactic acid) properties as a consequence of poly(butylene adipate- *co* -terephthalate) blending and acetyl tributyl citrate plasticization. *J Appl Polym Sci* 2008;110:1250–62. <https://doi.org/10.1002/app.28512>.
- [34] Briassoulis D. An Overview on the Mechanical Behaviour of Biodegradable Agricultural Films. *J Polym Environ* 2004;12:65–81. <https://doi.org/10.1023/B:JOOE.0000010052.86786.ef>.
- [35] Ashter SA. Commercial Applications of Bioplastics. *Introduction to Bioplastics Engineering* 2016:227–49. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39396-6.00009-9>.
- [36] Menossi M, Cisneros M, Alvarez VA, Casalongué C. Current and emerging biodegradable mulch films based on polysaccharide bio-composites. A review. *Agron Sustain Dev* 2021;41:53. <https://doi.org/10.1007/s13593-021-00685-0>.
- [37] Verma K, Sarkar C, Saha S. *Biodegradable Polymers for Agriculture*, 2023, p. 191–212. [https://doi.org/10.1007/978-981-99-3307-5\\_9](https://doi.org/10.1007/978-981-99-3307-5_9).
- [38] Lewicka K, Szymanek I, Rogacz D, Wrzalik M, Łagiewka J, Nowik-Zajac A, et al. Current Trends of Polymer Materials' Application in Agriculture. *Sustainability* 2024;16:8439. <https://doi.org/10.3390/su16198439>.
- [39] Li N, Sun C, Jiang J, Wang A, Wang C, Shen Y, et al. Advances in Controlled-Release Pesticide Formulations with Improved Efficacy and Targetability. *J Agric Food Chem* 2021;69:12579–97. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c05431>.
- [40] Antunes DR, Forini MMLH, Biscalchim ÉR, Lima PHC, Cavalcante LAF, Teixeira Filho MCM, et al. Polysaccharide-based sustainable hydrogel spheres for controlled release of agricultural inputs. *Int J Biol Macromol* 2024;279:135202. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.135202>.
- [41] Noruzi M. Electrospun nanofibres in agriculture and the food industry: a review. *J Sci Food Agric* 2016;96:4663–78. <https://doi.org/10.1002/jsfa.7737>.

- [42] Lewicka K, Dobrzynski P, Rychter P. PLAGA-PEG-PLAGA Terpolymer-Based Carriers of Herbicides for Potential Application in Environment-Friendly, Controlled Release Systems of Agrochemicals. *Materials* 2020;13:2778. <https://doi.org/10.3390/ma13122778>.
- [43] Xiao D, Wu H, Zhang Y, Kang J, Dong A, Liang W. Advances in stimuli-responsive systems for pesticides delivery: Recent efforts and future outlook. *Journal of Controlled Release* 2022;352:288–312. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2022.10.028>.
- [44] Kumar S, Nehra M, Dilbaghi N, Marrazza G, Hassan AA, Kim K-H. Nano-based smart pesticide formulations: Emerging opportunities for agriculture. *Journal of Controlled Release* 2019;294:131–53. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2018.12.012>.
- [45] Zanino A, Pizzetti F, Masi M, Rossi F. Polymers as controlled delivery systems in agriculture: The case of atrazine and other pesticides. *Eur Polym J* 2024;203:112665. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2023.112665>.
- [46] Devirgiliis C, Guberti E, Mistura L, Raffo A. Effect of Fruit and Vegetable Consumption on Human Health: An Update of the Literature. *Foods* 2024;13:3149. <https://doi.org/10.3390/foods13193149>.
- [47] OECD-FAO Agricultural Outlook 2024-2033. OECD; 2024. <https://doi.org/10.1787/4c5d2cfb-en>.
- [48] Tian H, Chen H, Li X. Mechanical Damage Caused by Compression and Its Effects on Storage Quality of Mandarin. *Foods* 2024;13:892. <https://doi.org/10.3390/foods13060892>.
- [49] Pott DM, Vallarino JG, Osorio S. Metabolite Changes during Postharvest Storage: Effects on Fruit Quality Traits. *Metabolites* 2020;10:187. <https://doi.org/10.3390/metabo10050187>.
- [50] Shankar S, Mohanty AK, DeEll JR, Carter K, Lenz R, Misra M. Advances in antimicrobial techniques to reduce postharvest loss of fresh fruit by microbial reduction. *Npj Sustainable Agriculture* 2024;2:25. <https://doi.org/10.1038/s44264-024-00029-x>.
- [51] Khan AA, Siddiqui Y, Siddique KHM, Bobo JA, Ali A. Minimizing postharvest food losses: a vital strategy to alleviate food insecurity and malnutrition in developing nations: a review. *Discover Food* 2024;4:145. <https://doi.org/10.1007/s44187-024-00129-0>.
- [52] Teferra TF. The cost of postharvest losses in Ethiopia: economic and food security implications. *Heliyon* 2022;8:e09077. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09077>.

- [53] Karoney EM, Molelekoa T, Bill M, Siyoum N, Korsten L. Global research network analysis of fresh produce postharvest technology: Innovative trends for loss reduction. *Postharvest Biol Technol* 2024;208:112642. <https://doi.org/10.1016/J.POSTHARVBIO.2023.112642>.
- [54] Fan Y, Ren J, Xiao X, Cao Y, Zou Y, Qi B, et al. Recent advances in polysaccharide-based edible films/coatings for food preservation: fabrication, characterization, and applications in packaging. *Carbohydr Polym* 2025:123779. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2025.123779>.
- [55] Krishnan R, Misra M, Subramanian J, Mohanty A. Emerging Trends and Application of Edible Coating as a Sustainable Solution for Postharvest Management in Stone Fruits: A Comprehensive Review. *Compr Rev Food Sci Food Saf* 2025;24. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.70179>.
- [56] César de Albuquerque Sousa T, de Lima Costa IH, Gandra EA, Meinhart AD. Use of edible coatings as a new sustainable alternative to extend the shelf life of strawberries (*Fragaria ananassa*): A review. *J Stored Prod Res* 2024;108:102375. <https://doi.org/10.1016/J.JSPR.2024.102375>.
- [57] Priya K, Thirunavookarasu N, Chidanand D V. Recent advances in edible coating of food products and its legislations: A review. *J Agric Food Res* 2023;12:100623. <https://doi.org/10.1016/J.JAFR.2023.100623>.
- [58] Kumar L, Ramakanth D, Akhila K, Gaikwad KK. Edible films and coatings for food packaging applications: a review. *Environ Chem Lett* 2022;20:875–900. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01339-z>.
- [59] Matloob A, Ayub H, Mohsin M, Ambreen S, Khan FA, Oranab S, et al. A Review on Edible Coatings and Films: Advances, Composition, Production Methods, and Safety Concerns. *ACS Omega* 2023;8:28932–44. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c03459>.
- [60] Cazón P, Velazquez G, Ramírez JA, Vázquez M. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. *Food Hydrocoll* 2017;68:136–48. <https://doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2016.09.009>.
- [61] Gupta D, Lall A, Kumar S, Patil TD, Gaikwad KK. Plant-based edible films and coatings for food-packaging applications: recent advances, applications, and trends. *Sustainable Food Technology* 2024;2:1428–55. <https://doi.org/10.1039/D4FB00110A>.

- [62] Thakur R, Pristijono P, Scarlett CJ, Bowyer M, Singh SP, Vuong Q V. Starch-based films: Major factors affecting their properties. *Int J Biol Macromol* 2019;132:1079–89. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.190>.
- [63] Śmigielska H, Lewandowicz G, Goslar J, Hoffmann SK. Binding of the Trace Elements: Cu(II) and Fe(III) to the Native and Modified Nutritive Potato Starches Studied by EPR. *Acta Phys Pol A* 2005;108:303–10. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.108.303>.
- [64] Zhang Y, Rempel C, Liu Q. Thermoplastic Starch Processing and Characteristics—A Review. *Crit Rev Food Sci Nutr* 2014;54:1353–70. <https://doi.org/10.1080/10408398.2011.636156>.
- [65] Fatima S, Khan MR, Ahmad I, Sadiq MB. Recent advances in modified starch based biodegradable food packaging: A review. *Heliyon* 2024;10:e27453. <https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2024.E27453>.
- [66] Tan J, Luo Y, Guo Y, Zhou Y, Liao X, Li D, et al. Development of alginate-based hydrogels: Crosslinking strategies and biomedical applications. *Int J Biol Macromol* 2023;239:124275. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124275>.
- [67] Draget KI. Alginates. *Handbook of Hydrocolloids*, Elsevier; 2009, p. 807–28. <https://doi.org/10.1533/9781845695873.807>.
- [68] Cao L, Lu W, Mata A, Nishinari K, Fang Y. Egg-box model-based gelation of alginate and pectin: A review. *Carbohydr Polym* 2020;242:116389. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116389>.
- [69] Shi R, Zhang Z, Liu Q, Han Y, Zhang L, Chen D, et al. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. *Carbohydr Polym* 2007;69:748–55. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2007.02.010>.
- [70] Olivato JB, Grossmann MVE, Bilck AP, Yamashita F. Effect of organic acids as additives on the performance of thermoplastic starch/polyester blown films. *Carbohydr Polym* 2012;90:159–64. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2012.05.009>.
- [71] Khanonkon N, Yoksan R, Ogale AA. Effect of stearic acid-grafted starch compatibilizer on properties of linear low density polyethylene/thermoplastic starch blown film. *Carbohydr Polym* 2016;137:165–73. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.038>.
- [72] Costa MJ, Marques AM, Pastrana LM, Teixeira JA, Sillankorva SM, Cerqueira MA. Physicochemical properties of alginate-based films: Effect of ionic crosslinking and

- mannuronic and guluronic acid ratio. *Food Hydrocoll* 2018;81:442–8. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.03.014>.
- [73] Said NS, Howell NK, Sarbon NM. A Review on Potential Use of Gelatin-based Film as Active and Smart Biodegradable Films for Food Packaging Application. *Food Reviews International* 2023;39:1063–85. <https://doi.org/10.1080/87559129.2021.1929298>.
- [74] Fan Y, Ren J, Xiao X, Cao Y, Zou Y, Qi B, et al. Recent advances in polysaccharide-based edible films/coatings for food preservation: fabrication, characterization, and applications in packaging. *Carbohydr Polym* 2025:123779. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2025.123779>.
- [75] Valdés A, Ramos M, Beltrán A, Jiménez A, Garrigós M. State of the Art of Antimicrobial Edible Coatings for Food Packaging Applications. *Coatings* 2017;7:56. <https://doi.org/10.3390/coatings7040056>.
- [76] Medina-Jaramillo C, Quintero-Pimiento C, Díaz-Díaz D, Goyanes S, López-Córdoba A. Improvement of Andean Blueberries Postharvest Preservation Using Carvacrol/Alginate-Edible Coatings. *Polymers (Basel)* 2020;12:2352. <https://doi.org/10.3390/polym12102352>.
- [77] Babalar M, Asghari M, Talaei A, Khosroshahi A. Effect of pre- and postharvest salicylic acid treatment on ethylene production, fungal decay and overall quality of Selva strawberry fruit. *Food Chem* 2007;105:449–53. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2007.03.021>.
- [78] Rastegar S, Hassanzadeh Khankahdani H, Rahimzadeh M. Effectiveness of alginate coating on antioxidant enzymes and biochemical changes during storage of mango fruit. *J Food Biochem* 2019;43. <https://doi.org/10.1111/jfbc.12990>.
- [79] Najafi Marghmaleki S, Mortazavi SMH, Saei H, Mostaan A. The Effect of Alginate-Based Edible Coating Enriched with Citric Acid and Ascorbic Acid on Texture, Appearance and Eating Quality of Apple Fresh-Cut. *International Journal of Fruit Science* 2021;21:40–51. <https://doi.org/10.1080/15538362.2020.1856018>.
- [80] Thakur R, Pristijono P, Bowyer M, Singh SP, Scarlett CJ, Stathopoulos CE, et al. A starch edible surface coating delays banana fruit ripening. *LWT* 2019;100:341–7. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.10.055>.
- [81] Menéndez-Cañamares S, Blázquez A, Albertos I, Poveda J, Díez-Méndez A. Probiotic *Bacillus subtilis* SB8 and edible coatings for sustainable fungal disease management in

- strawberry. Biological Control 2024;196:105572. <https://doi.org/10.1016/j.biocontrol.2024.105572>.
- [82] Zam W. Effect of Alginate and Chitosan Edible Coating Enriched with Olive Leaves Extract on the Shelf Life of Sweet Cherries ( *Prunus avium* L.). J Food Qual 2019;2019:1–7. <https://doi.org/10.1155/2019/8192964>.
- [83] Pellá MCG, Silva OA, Pellá MG, Beneton AG, Caetano J, Simões MR, et al. Effect of gelatin and casein additions on starch edible biodegradable films for fruit surface coating. Food Chem 2020;309:125764. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125764>.
- [84] López-Córdoba A, Aldana-Usme A. Edible coatings based on sodium alginate and ascorbic acid for application on fresh-cut pineapple (*Ananas comosus* (L.) Merr). Agron Colomb 2019;37:317–22. <https://doi.org/10.15446/agron.colomb.v37n3.76173>.
- [85] Perez-Vazquez A, Barciela P, Carpena M, Prieto M. Edible Coatings as a Natural Packaging System to Improve Fruit and Vegetable Shelf Life and Quality. Foods 2023;12:3570. <https://doi.org/10.3390/foods12193570>.
- [86] De Bruno A, Gattuso A, Ritorto D, Piscopo A, Poiana M. Effect of Edible Coating Enriched with Natural Antioxidant Extract and Bergamot Essential Oil on the Shelf Life of Strawberries. Foods 2023;12:488. <https://doi.org/10.3390/foods12030488>.
- [87] Garcia F, Davidov-Pardo G. Recent advances in the use of edible coatings for preservation of avocados: A review. J Food Sci 2021;86:6–15. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.15540>.
- [88] MarketsandMarkets. Biodegradable Films Market, Industry Size Forecast Report [Latest]. MarketsandMarkets; 2025.
- [89] Nayanathara Thathsarani Pilapitiya PGC, Ratnayake AS. The world of plastic waste: A review. Cleaner Materials 2024;11:100220. <https://doi.org/10.1016/J.CLEMA.2024.100220>.
- [90] Sahoo S, Rout AA. Polylactic Acid (PLA) Film with the Incorporation of Fruit Peel Waste: A Short Review. Journal of Macromolecular Science, Part B 2024;63:61–74. <https://doi.org/10.1080/00222348.2023.2251811>.
- [91] Ghasemlou M, Barrow CJ, Adhikari B. The future of bioplastics in food packaging: An industrial perspective. Food Packag Shelf Life 2024;43:101279. <https://doi.org/10.1016/J.FPSL.2024.101279>.

- [92] Vasile C, Baican M. Progresses in Food Packaging, Food Quality, and Safety—Controlled-Release Antioxidant and/or Antimicrobial Packaging. *Molecules* 2021;26:1263. <https://doi.org/10.3390/molecules26051263>.
- [93] Elliott C, Truman E. The Power of Packaging: A Scoping Review and Assessment of Child-Targeted Food Packaging. *Nutrients* 2020;12:958. <https://doi.org/10.3390/nu12040958>.
- [94] Pinaeva LG, Noskov AS. Biodegradable biopolymers: Real impact to environment pollution. *Science of The Total Environment* 2024;947:174445. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.174445>.
- [95] Rahman MH, Bhoi PR. An overview of non-biodegradable bioplastics. *J Clean Prod* 2021;294:126218. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126218>.
- [96] Nanda S, Patra BR, Patel R, Bakos J, Dalai AK. Innovations in applications and prospects of bioplastics and biopolymers: a review. *Environ Chem Lett* 2022;20:379–95. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01334-4>.
- [97] Kong U, Mohammad Rawi NF, Tay GS. The Potential Applications of Reinforced Bioplastics in Various Industries: A Review. *Polymers (Basel)* 2023;15:2399. <https://doi.org/10.3390/polym15102399>.
- [98] Di Lorenzo ML. Poly(*l*-Lactic Acid)/Poly(Butylene Succinate) Biobased Biodegradable Blends. *Polymer Reviews* 2021;61:457–92. <https://doi.org/10.1080/15583724.2020.1850475>.
- [99] Liang X, Cha DK, Xie Q. Properties, production, and modification of polyhydroxyalkanoates. *Resources, Conservation & Recycling Advances* 2024;21:200206. <https://doi.org/10.1016/J.RCRADV.2024.200206>.
- [100] Abate T, Amabile C, Muñoz R, Chianese S, Musmarra D. Polyhydroxyalkanoate recovery overview: properties, characterizations, and extraction strategies. *Chemosphere* 2024;356:141950. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2024.141950>.
- [101] Wang Y, Ju J, Diao Y, Zhao F, Yang Q. The application of starch-based edible film in food preservation: a comprehensive review. *Crit Rev Food Sci Nutr* 2025;65:2731–64. <https://doi.org/10.1080/10408398.2024.2349735>.

- [102] Dutta D, Sit N. Comprehensive review on developments in starch-based films along with active ingredients for sustainable food packaging. *Sustain Chem Pharm* 2024;39:101534. <https://doi.org/10.1016/J.SCP.2024.101534>.
- [103] V AK, Hasan M, Mangaraj S, M P, Verma DK, Srivastav PP. Trends in Edible Packaging Films and its Prospective Future in Food: A Review. *Applied Food Research* 2022;2:100118. <https://doi.org/10.1016/J.AFRES.2022.100118>.
- [104] Singh G, Bangar S, Yang T, Trif M, Kumar V, Kumar D. Effect on the Properties of Edible Starch-Based Films by the Incorporation of Additives: A Review. *Polymers (Basel)* 2022;14:1987. <https://doi.org/10.3390/polym14101987>.
- [105] Dyshlyuk L, Babich O, Belova D, Prosekov A. Comparative Analysis of Physical and Chemical Properties of Biodegradable Edible Films of Various Compositions. *J Food Process Eng* 2017;40. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12331>.
- [106] Roy S, Ramakrishnan R, Goksen G, Singh S, Łopusiewicz Ł. Recent progress on UV-light barrier food packaging films – a systematic review. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 2024;91:103550. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2023.103550>.
- [107] Kalita P, Bora NS, Gogoi B, Goswami A, Pachuau L, Das PJ, et al. Improving the hydrophobic nature of biopolymer based edible packaging film: A review. *Food Chem* 2025;479:143793. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2025.143793>.
- [108] Zhang S, Li M, Wang R, Chang L, Ju H, Lin W, et al. Superhydrophobic and Antioxidative Film Based on Edible Materials for Food Packaging. *Langmuir* 2021;37:5066–72. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00637>.
- [109] Liyanapathirana A, Dassanayake RS, Gamage A, Karri RR, Manamperi A, Evon P, et al. Recent Developments in Edible Films and Coatings for Fruits and Vegetables. *Coatings* 2023;13:1177. <https://doi.org/10.3390/coatings13071177>.
- [110] Ghasemlou M, Barrow CJ, Adhikari B. The future of bioplastics in food packaging: An industrial perspective. *Food Packag Shelf Life* 2024;43:101279. <https://doi.org/10.1016/J.FPSL.2024.101279>.
- [111] Galus S, Arik Kibar EA, Gniewosz M, Kraśniewska K. Novel Materials in the Preparation of Edible Films and Coatings—A Review. *Coatings* 2020;10:674. <https://doi.org/10.3390/coatings10070674>.

- [112] Asim N, Badieli M, Mohammad M. Recent advances in cellulose-based hydrophobic food packaging. *Emergent Mater* 2022;5:703–18. <https://doi.org/10.1007/s42247-021-00314-2>.
- [113] Otoni CG, Avena-Bustillos RJ, Azeredo HMC, Lorevice M V., Moura MR, Mattoso LHC, et al. Recent Advances on Edible Films Based on Fruits and Vegetables—A Review. *Compr Rev Food Sci Food Saf* 2017;16:1151–69. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12281>.
- [114] Marcet I, Álvarez C, Paredes B, Rendueles M, Díaz M. Transparent and Edible Films from Ultrasound-Treated Egg Yolk Granules. *Food Bioproc Tech* 2018;11:735–47. <https://doi.org/10.1007/s11947-017-2049-2>.
- [115] Maurizzi E, Bigi F, Quartieri A, De Leo R, Volpelli LA, Pulvirenti A. The Green Era of Food Packaging: General Considerations and New Trends. *Polymers (Basel)* 2022;14:4257. <https://doi.org/10.3390/polym14204257>.
- [116] Khalid MY, Arif ZU. Novel biopolymer-based sustainable composites for food packaging applications: A narrative review. *Food Packag Shelf Life* 2022;33:100892. <https://doi.org/10.1016/J.FPSL.2022.100892>.
- [117] Martins VG, Romani VP, Martins PC, Nogueira D. Protein-Based Materials for Packaging Applications. *Bio-based Packaging*, Wiley; 2021, p. 27–49. <https://doi.org/10.1002/9781119381228.ch2>.
- [118] Jeya Jeevahan J, Chandrasekaran M, Venkatesan SP, Sriram V, Britto Joseph G, Mageshwaran G, et al. Scaling up difficulties and commercial aspects of edible films for food packaging: A review. *Trends Food Sci Technol* 2020;100:210–22. <https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2020.04.014>.
- [119] Zhang H, Mittal G. Biodegradable protein-based films from plant resources: A review. *Environ Prog Sustain Energy* 2010;29:203–20. <https://doi.org/10.1002/ep.10463>.
- [120] Verbeek CJR, van den Berg LE. Extrusion Processing and Properties of Protein-Based Thermoplastics. *Macromol Mater Eng* 2010;295:10–21. <https://doi.org/10.1002/mame.200900167>.
- [121] de Vargas VH, Marczak LDF, Flôres SH, Mercali GD. Advanced Technologies Applied to Enhance Properties and Structure of Films and Coatings: a Review. *Food Bioproc Tech* 2022;15:1224–47. <https://doi.org/10.1007/s11947-022-02768-6>.

- [122] Chuaynukul K, Nagarajan M, Prodpran T, Benjakul S, Songtipya P, Songtipya L. Comparative Characterization of Bovine and Fish Gelatin Films Fabricated by Compression Molding and Solution Casting Methods. *J Polym Environ* 2018;26:1239–52. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1030-5>.
- [123] Doshi J, Reneker DH. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *J Electrostat* 1995;35:151–60. [https://doi.org/10.1016/0304-3886\(95\)00041-8](https://doi.org/10.1016/0304-3886(95)00041-8).
- [124] Reneker DH, Chun I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology* 1996;7:216–23. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/7/3/009>.
- [125] Reneker DH, Yarin AL, Fong H, Koombhongse S. Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning. *J Appl Phys* 2000;87:4531–47. <https://doi.org/10.1063/1.373532>.
- [126] Shin YM, Hohman MM, Brenner MP, Rutledge GC. Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities. *Polymer (Guildf)* 2001;42:09955–67. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00540-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00540-7).
- [127] Shin YM, Hohman MM, Brenner MP, Rutledge GC. Electrospinning: A whipping fluid jet generates submicron polymer fibers. *Appl Phys Lett* 2001;78:1149–51. <https://doi.org/10.1063/1.1345798>.
- [128] Fang X, Reneker DH. DNA fibers by electrospinning. *Journal of Macromolecular Science, Part B* 1997;36:169–73. <https://doi.org/10.1080/00222349708220422>.
- [129] Inovenso Electrospinning and Nanofibers. n.d.
- [130] Auffan M, Santaella C, Thiéry A, Paillès C, Rose J, Achouak W, et al. Electrospinning. *Encyclopedia of Nanotechnology*, Dordrecht: Springer Netherlands; 2012, p. 769–75. [https://doi.org/10.1007/978-90-481-9751-4\\_357](https://doi.org/10.1007/978-90-481-9751-4_357).
- [131] Kadirvel V, Palanisamy Y, Ganesan ND. Active Packaging System—An Overview of Recent Advances for Enhanced Food Quality and Safety. *Packaging Technology and Science* 2025;38:145–62. <https://doi.org/10.1002/pts.2863>.
- [132] Cichello SA. Oxygen absorbers in food preservation: a review. *J Food Sci Technol* 2015;52:1889–95. <https://doi.org/10.1007/s13197-014-1265-2>.

- [133] Gaikwad KK, Singh S, Lee YS. Oxygen scavenging films in food packaging. *Environ Chem Lett* 2018;16:523–38. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0705-z>.
- [134] Lee DS. Carbon dioxide absorbers for food packaging applications. *Trends Food Sci Technol* 2016;57:146–55. <https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2016.09.014>.
- [135] Panjagari NR, Kumar D. Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) Scavengers and Emitters in Food Packaging. *Smart Food Packaging Systems*, Wiley; 2024, p. 131–48. <https://doi.org/10.1002/9781394189595.ch5>.
- [136] Gaikwad KK, Singh S, Ajji A. Moisture absorbers for food packaging applications. *Environ Chem Lett* 2019;17:609–28. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0810-z>.
- [137] Acevedo-Puello V, Figueroa-López KJ, Ortega-Toro R. Gelatin-Based Hydrogels Containing Microcrystalline and Nanocrystalline Cellulose as Moisture Absorbers for Food Packaging Applications. *Journal of Composites Science* 2023;7:337. <https://doi.org/10.3390/jcs7080337>.
- [138] Tomić A, Šovljanski O, Erceg T. Insight on Incorporation of Essential Oils as Antimicrobial Substances in Biopolymer-Based Active Packaging. *Antibiotics* 2023;12:1473. <https://doi.org/10.3390/antibiotics12091473>.
- [139] Sirelkhatim A, Mahmud S, Seeni A, Kaus NHM, Ann LC, Bakhori SKM, et al. Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism. *Nanomicro Lett* 2015;7:219–42. <https://doi.org/10.1007/s40820-015-0040-x>.
- [140] Sanches-Silva A, Costa D, Albuquerque TG, Buonocore GG, Ramos F, Castilho MC, et al. Trends in the use of natural antioxidants in active food packaging: a review. *Food Additives & Contaminants: Part A* 2014;31:374–95. <https://doi.org/10.1080/19440049.2013.879215>.
- [141] Kuai L, Liu F, Chiou B-S, Avena-Bustillos RJ, McHugh TH, Zhong F. Controlled release of antioxidants from active food packaging: A review. *Food Hydrocoll* 2021;120:106992. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106992>.
- [142] Kumar S, Kumar R, Bibwe BR, Nath P, Singh RK, Mandhania S, et al. Postharvest handling of ethylene with oxidative and absorptive means. *J Food Sci Technol* 2024;61:813–32. <https://doi.org/10.1007/s13197-023-05777-1>.
- [143] Aizat WM, Able JA, Stangoulis JCR, Able AJ. Characterisation of ethylene pathway components in non-climacteric capsicum. *BMC Plant Biol* 2013;13:191. <https://doi.org/10.1186/1471-2229-13-191>.

- [144] Thompson AK, Supapvanich S, Sirison J. Fruit Ripening. In: Thompson AK, Supapvanich S, Sirison J, editors. *Banana Ripening: Science and Technology*, Cham: Springer International Publishing; 2019, p. 25–55. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-27739-0\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-030-27739-0_3).
- [145] Kou X, Feng Y, Yuan S, Zhao X, Wu C, Wang C, et al. Different regulatory mechanisms of plant hormones in the ripening of climacteric and non-climacteric fruits: a review. *Plant Mol Biol* 2021;107:477–97. <https://doi.org/10.1007/s11103-021-01199-9>.
- [146] Zenoni S, Savoi S, Busatto N, Tornielli GB, Costa F. Molecular regulation of apple and grape ripening: exploring common and distinct transcriptional aspects of representative climacteric and non-climacteric fruits. *J Exp Bot* 2023;74:6207–23. <https://doi.org/10.1093/jxb/erad324>.
- [147] Pavlović J, Rajić N. Clinoptilolite—An Efficient Carrier for Catalytically Active Nano Oxide Particles. *Minerals* 2023;13:877. <https://doi.org/10.3390/min13070877>.
- [148] Erdoğan Alver B. A comparative adsorption study of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and SO<sub>2</sub> on clinoptilolite-rich tuff: Effect of acid treatment. *J Hazard Mater* 2013;262:627–33. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.014>.
- [149] Martínez-Romero D, Bailén G, Serrano M, Guillén F, Valverde JM, Zapata P, et al. Tools to Maintain Postharvest Fruit and Vegetable Quality through the Inhibition of Ethylene Action: A Review. *Crit Rev Food Sci Nutr* 2007;47:543–60. <https://doi.org/10.1080/10408390600846390>.
- [150] Dash S, Patel S, Mishra BK. Oxidation by permanganate: synthetic and mechanistic aspects. *Tetrahedron* 2009;65:707–39. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2008.10.038>.

## Capítulo 2 - Experimental

### 2.1. Materiales

#### 2.1.1. Almidón

Se empleó almidón de papa (*Solanum tuberosum*), también denominado fécula de papa, con humedad < 19 % p/p (base seca) y contenido de amilosa de  $20.4 \pm 0.6$  % (Xantana Food, Buenos Aires, Argentina). Este material se utilizó en la preparación de suspensiones filmógenas y la obtención de películas biodegradables mediante evaporación de solvente (casting), extrusión y termocompresión.

#### 2.1.2. PBAT

Se utilizó PBAT poli (butilén adipato-co-tereftalato) en pellets de grado biodegradable comercializado bajo la marca Ecoworld® (JinHui ZhaoLong High Technology Co., de la provincia de Shanxi, China). Según la información técnica del fabricante, el PBAT Ecoworld® presenta una densidad de  $1.24 \pm 0.02$  g/cm<sup>3</sup> (ISO 1183), dureza Shore D de  $50 \pm 5$  (ASTM D2240), índice de fluidez (MFR) inferior a 5 g/10 min (a 190 °C y 2.16 kg, ISO 1133), y un rango de fusión entre 95 °C y 135 °C (ASTM D3418). Posee una temperatura de descomposición térmica de 370 °C y un punto de reblandecimiento Vicat de 90 °C. Entre sus propiedades mecánicas están, un módulo de Young de  $75 \pm 5$  MPa, resistencia a la tracción de  $20 \pm 2$  MPa y elongación a la rotura de  $600 \pm 50\%$  (ISO 527). Este material fue empleado para la fabricación de películas TPS-PBAT y en la preparación de mallados mediante electroestirado.

### 2.2. Técnicas de caracterización

#### 2.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se investigó la morfología de los materiales desarrollados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de las superficies de fracturada de las películas. Las muestras fueron recubiertas con una fina capa de platino utilizando un recubridor por sputtering para mejorar la conductividad y luego observadas a aumentos de 1000× y 5000× con un Microscopio Phenom ProX (Atlanta, GA, EE.UU.) en modo de alto vacío.

### 2.2.2. Microscopía óptica

Se utilizó un microscopio óptico Olympus BX60MF5 con aumentos de 50X 100X y 200X. Las imágenes fueron obtenidas digitalmente mediante la cámara del microscopio y se realizó una calibración previa para obtener la relación píxel-micrón en cada aumento. Posteriormente, las imágenes obtenidas fueron procesadas y analizadas utilizando el software ImageJ.

### 2.2.3. Transparencia y protección contra rayos ultravioleta

Se utilizó un espectrofotómetro UV-visible (Shimadzu UV-1800) para evaluar la transparencia y la capacidad de bloqueo de UV. Las películas se cortaron en piezas rectangulares (30 mm × 10 mm) y se fijaron a la pared interior de una celda de espectrofotómetro de cuarzo. Se registraron los espectros de absorbancia en el rango de longitudes de onda de 200 a 800 nm. Los valores de absorbancia obtenidos se utilizaron para analizar la capacidad de protección UV de las películas en las regiones UV-C (200–280 nm), UV-B (280–315 nm) y UV-A (315–400 nm). La transparencia de cada película se calculó dividiendo el logaritmo de T600 por el espesor (en mm) de la película [1].

### 2.2.4. Color

El color se midió con un colorímetro triestímulo Minolta (Konica-Minolta CR-10, Osaka, Japón) y se reportó en parámetros CIELab (valores  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ ), donde  $L^*$  se utilizó para denotar luminosidad,  $a^*$  rojez y verdor, y  $b^*$  amarillez y azul.

### 2.2.5. Espesor

El espesor de la película se midió con un micrómetro digital (Shanghai Shenhan Measuring Tools Co., Ltd., China) mediante el método de 5 puntos (uno en el centro de la película y cuatro distribuidos uniformemente alrededor de su perímetro). El valor promedio de las mediciones se consideró como el espesor de la película (los datos no se muestran).

### 2.2.6. Estructura química

Se examinó la estructura química e interacciones de los materiales utilizando espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR). Este análisis se realizó con un espectrómetro Jasco 4100 (Hachioji, Tokio, Japón) en un rango espectral de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.2.7. Difracción de rayos X (XRD)

Se utilizó un difractómetro de rayos X Panalytical Empyrean para realizar el análisis XRD de las películas de almidón. Los patrones de difracción se adquirieron a temperatura ambiente, utilizando radiación Cu  $K_{\alpha_1}$  con una longitud de onda de 1.54 Å. El rango de  $2\theta$  fue de  $10^\circ$  a  $35^\circ$ , con un tamaño de paso de  $0.02^\circ$ , como se informó previamente en el trabajo de Seligra y col. [2].

### 2.2.8. Análisis termogravimétrico (TGA)

Para el análisis TGA, se utilizó un instrumento Shimadzu DTG-60. Las muestras, de aproximadamente 5 mg, se colocaron en crisoles de aluminio y se calentaron desde 30 hasta  $400^\circ\text{C}$  a una velocidad de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  en una atmósfera de nitrógeno seco, con un flujo de 30 mL/min.

### 2.2.9. Propiedades mecánicas

Se utilizó un analizador de textura Brookfield (CT3-100) para determinar las propiedades mecánicas de las películas bajo esfuerzo de tracción uniaxial. Las pruebas se realizaron de acuerdo con la norma ASTM D882-18. Las muestras, de 35 mm de longitud y 5 mm de ancho, se sometieron a una velocidad de deformación de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Se calcularon el módulo de Young ( $E$ ), la tensión en el punto de rotura ( $\sigma_b$ ) y la deformación en el punto de rotura ( $\varepsilon_b$ ).

### 2.2.10. Permeabilidad al vapor de agua (WVP)

La WVP se determinó siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM E96/ASTM E96M-16, utilizando muestras circulares de película fijadas sobre las aberturas ( $4 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ ) de celdas de permeación llenas con cloruro de calcio, como se describe en el trabajo de Estevez-Areco y col. [3].

### 2.2.11. Contenido de humedad y solubilidad en agua

El contenido de humedad (%) se midió gravimétricamente secando las muestras de película en un horno a  $100^\circ\text{C}$  hasta alcanzar un peso constante (AOAC).

Para determinar la solubilidad en agua (%) de las películas, se utilizaron discos circulares con un diámetro de 2 cm, los cuales se secaron en un horno a  $100^\circ\text{C}$  durante 24 horas para determinar la masa seca inicial ( $m_{si}$ ). Posteriormente, se sumergieron en 50 mL de agua destilada a  $25^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Las muestras de película se secaron nuevamente en el horno a  $100^\circ\text{C}$  durante otras 24 horas para obtener la masa seca final ( $m_{sf}$ ). La solubilidad en agua se calculó utilizando la Ecuación 2-1.

$$WS = \frac{m_{si} - m_{sf}}{m_{si}} \times 100 \quad (2-1)$$

### 2.2.12. Mojabilidad de la superficie

La mojabilidad de la superficie, que proporciona información sobre la naturaleza hidrofóbica o hidrofílica de las películas, se evaluó midiendo el ángulo de contacto. Esto se realizó usando un tensiómetro óptico (OneAttension theta - Biolin Scientific), acoplado a un software de análisis de imágenes (Analysis Software 220 × 2.0 MP).

## 2.3. Análisis estadístico

Se realizó un análisis estadístico empleando el software Minitab v.16 (State College, PA, EE. UU.). Se llevaron a cabo análisis de varianza (ANOVA) y comparaciones por pares de Tukey con un nivel de confianza del 95%. Los experimentos se realizaron al menos por triplicado y los resultados se expresaron como la media  $\pm$  desviación estándar.

## Referencias

- [1] Ferreira LF, de Oliveira ACS, Begali D de O, Neto AR de S, Martins MA, de Oliveira JE, et al. Characterization of cassava starch/soy protein isolate blends obtained by extrusion and thermocompression. *Ind Crops Prod* 2021;160:113092. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113092>.
- [2] Seligra PG, Medina Jaramillo C, Famá L, Goyanes S. Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch–glycerol with citric acid as crosslinking agent. *Carbohydr Polym* 2016;138:66–74. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2015.11.041>.
- [3] Estevez-Areco S, Macchi C, Guz L, Goyanes S, Somoza A. Evolution of the free volume during water desorption in thermoplastic starch/citric acid films: In situ positron annihilation studies. *Carbohydr Polym* 2023;310:120739. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2023.120739>.

## Capítulo 3 - Geles biobasados y activos para recubrimiento de frutas

### Resumen

El desarrollo de recubrimientos comestibles representa una estrategia innovadora para prolongar la vida útil de frutas frescas. En este capítulo se abordó el desarrollo y la evaluación de recubrimientos comestibles para aplicación en la conservación poscosecha de frutas. Se estudiaron dos sistemas: recubrimientos alginato con carvacrol, aplicados sobre arándanos andinos (*Vaccinium meridionale* Swartz), y mezclas a base de almidón de papa con ácido salicílico, aplicadas en frutillas (*Fragaria × ananassa*). Los recubrimientos de alginato sin y con carvacrol contribuyeron a reducir la tasa respiratoria, disminuir la pérdida de peso y mantener la firmeza de los arándanos andino durante 21 días de almacenamiento refrigerado. De manera similar, las formulaciones de almidón con ácido salicílico mostraron un efecto positivo en la conservación de las frutillas, al disminuir la tasa de respiración, retardar la deshidratación y preservar la firmeza frente a los frutos control y a los tratados con almidón sin compuesto activo. Estos resultados evidencian que ambos sistemas presentan potencial para su aplicación en la agroindustria.

**Palabras clave:** Ácido salicílico; Alginato; Almidón; Carvacrol; Recubrimiento comestible

## 3.1. Recubrimientos comestibles a base de mezclas de alginato y carvacrol para arándanos andinos

### 3.1.1. Introducción

Los polímeros naturales se utilizan ampliamente en las industrias alimentaria, farmacéutica, biomédica y cosmética por su disponibilidad, biocompatibilidad y baja toxicidad [1]. Una de sus aplicaciones más relevantes en el sector agroalimentario es el desarrollo de recubrimientos comestibles, los cuales constituyen una estrategia efectiva para reducir pérdidas poscosecha y el desperdicio de alimentos [2–4].

Entre los polímeros naturales, los alginatos se destacan por sus buenas propiedades de formación de películas y baja permeabilidad a grasas, aceites y oxígeno [5–7]. Además, los geles de alginato exhiben un comportamiento de hinchamiento dependiente de la temperatura, lo cual permite la liberación controlada de sustancias activas [8,9]. Varios estudios han demostrado la eficacia de los recubrimientos a base de alginato en la conservación de frutas y hortalizas tales como arándanos, tomates, melocotones, cerezas, piñas y ciruelas [10–14]. Además, la incorporación de compuestos antimicrobianos naturales, como aceites esenciales, ha potenciado su capacidad para inhibir el crecimiento de bacterias y hongos [15–17].

El carvacrol (CVR) (5-isopropil-2-metilfenol) es un monoterpenoide isomérico, presente en los aceites esenciales de plantas como el tomillo (*Thymus vulgaris* L.) y el orégano (*Origanum vulgare* L.) [18]. Este compuesto es ampliamente reconocido por su actividad frente a bacterias Gram-positivas y Gram-negativas [19–22], y se encuentra categorizado como seguro para el consumo humano por la FDA. Actualmente se utiliza como agente aromatizante y en envases activos para alimentos [19,23]. Sin embargo, a pesar de su potencial, los estudios sobre su aplicación en recubrimientos comestibles para frutas frescas o mínimamente procesadas aún son limitados. Zapata y col. evaluaron recubrimientos de alginato con aceites esenciales (carvacrol, timol y eugenol) en cerezas, observando una reducción en la pérdida de agua, la tasa respiratoria y en los cambios en el color de la fruta [24]. Peretto y col. desarrollaron recubrimientos de alginato con carvacrol y cinamato de metilo para fresas, logrando disminuir los cambios en la apariencia visual y retrasar el deterioro microbiano [25–27].

El arándano andino (*Vaccinium meridionale* Swartz) es una fruta silvestre que crece en regiones altoandinas de América del Sur, entre 2300 y 3300 m s. n. m. Este fruto se caracteriza por su alto contenido de compuestos bioactivos incluyendo antocianinas, flavonoides y ácidos fenólicos, los

cuales se asocian con su actividad antioxidante, cardioprotectora, antiproliferativa y antiinflamatoria [28–30]. Sin embargo, esta fruta presenta alta susceptibilidad al deterioro poscosecha, debido a la pérdida de peso, ablandamiento, cambios de color y proliferación microbiana [31]. En este contexto, se han evaluado tecnologías que permitan extender su vida útil. Medina y col. desarrollaron recubrimientos a base de almidón y mezclas de alginato con nanocelulosa, observando que las formulaciones con alginato redujeron con mayor eficacia la pérdida de peso y conservaron mejor la firmeza de los frutos [32,33].

En esta sección se desarrollaron recubrimientos comestibles a base de alginato y carvacrol para su aplicación en arándanos andinos. Los frutos recubiertos se analizaron durante 21 días de almacenamiento refrigerado en términos de su tasa respiratoria, firmeza y pérdida de peso.

## 3.1.2. Materiales y métodos

### 3.1.2.1. Materiales

Se emplearon arándanos andinos (*Vaccinium meridionale* Swart), en etapa de madurez 5 (100 % púrpura), recolectados en el municipio de Ráquira (Boyacá, Colombia) a 2150 m s. n. m. Las bayas se examinaron antes de su uso para separar las frutas con daños físicos, mecánicos o microbianos. Las frutas se lavaron y desinfectaron con una solución de cloro de 100 mg L<sup>-1</sup>.

Se emplearon alginato de sodio (Saporiti, Buenos Aires, Argentina), glicerol (JT Baker, Phillipsburg, NJ, EE. UU.), Tween 80 (Loba Chemie, Bombay, India) y carvacrol al 98 % de pureza (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EE. UU.). Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico.

### 3.1.2.2. Preparación de formulaciones de recubrimiento a base de alginato y carvacrol

Se prepararon formulaciones de recubrimiento con y sin adición de carvacrol (CVR) siguiendo el procedimiento descrito por Medina-Jaramillo y col. [34]. Las mezclas sin carvacrol, se prepararon disolviendo alginato de sodio (2% p/v) en agua destilada, bajo calentamiento (70 °C) y agitación constante. Después de enfriar, se añadió glicerol (30 % p/v en base a peso seco) como plastificante y se agitó durante 15 min. Para la preparación de las formulaciones de alginato/CVR, a las mezclas de alginato/glicerol descritas anteriormente, se les añadió carvacrol (0.03%; 0.06% y 0.09% p/v), y Tween 80 (0.003%; 0.006% y 0.009% p/v, respectivamente). Todas las mezclas se homogeneizaron a 20000 rpm durante 3 min usando un equipo Ultra Turrax T25 (IKA ® WERKE, Staufen, Alemania), se desgasificaron empleando una bomba de vacío y se enfriaron a temperatura ambiente antes de la aplicación sobre los frutos.

## 3.1.3. Caracterización de recubrimientos comestibles

Se realizaron películas por casting para las determinaciones de permeabilidad al vapor de agua, solubilidad en agua y conformación química mediante FTIR [35]. Cada formulación de recubrimiento se vertió en placas de polipropileno y se secó a 50 °C durante 24 h. A continuación, las películas secas se desprendieron de las placas, se sumergieron en un baño gelificante de solución de cloruro de calcio (1 % p/v) durante 30 min, se lavaron con agua destilada y se secaron a temperatura ambiente. Todas las películas se acondicionaron en desecadores con una solución sobresaturada de bromuro de sodio (HR~57 %) durante 48 h.

### 3.1.3.1.1. Permeabilidad al vapor de agua

Se realizaron pruebas de permeabilidad al vapor de agua (*WVP*) a temperatura ambiente según el método ASTM E96/ASTM E96M-16. Se sellaron muestras de película sobre una abertura circular de  $4 \times 10^{-4} \text{ m}^2$  en una celda de permeación que contenía cloruro de calcio. Posteriormente, las celdas se introdujeron en desecadores acondicionados con una solución saturada de cloruro de sodio (75 % HR). Los cambios en el peso de la celda se registraron con una precisión de 0.0001 g y se graficaron en función del tiempo. La pendiente de cada línea se calculó mediante regresión lineal. La *WVP* ( $\text{gPa}^{-1}\text{s}^{-1}\text{m}^{-1}$ ) se calculó empleando la Ecuación 3-1.

$$WVP = \left( \frac{WVTR}{P \cdot HR} \right) \times d \quad (3-1)$$

Donde *WVTR* es la tasa de transmisión de vapor de agua calculada como la relación entre la pendiente de la línea recta (g/s) y el área de la celda ( $\text{m}^2$ ); *P* es la presión de vapor de saturación del agua (Pa); *HR* es la humedad relativa en el desecador y *d* es el espesor de la película (m).

### 3.1.3.1.2. Solubilidad en agua

La solubilidad en agua se determinó siguiendo el protocolo descrito por López-Córdoba y col. [36]. Las muestras de película se pesaron y se sumergieron en un volumen de agua destilada (pH=6.0) a temperatura ambiente (22-25 °C) durante 24 h. Posteriormente, se eliminó el agua y las muestras se secaron a 105 °C hasta peso constante. Se calculó la pérdida de masa durante la disolución en agua.

### 3.1.3.1.3. Estructura química

Las interacciones químicas fueron evaluadas mediante espectroscopía FTIR, siguiendo el procedimiento indicado en la sección 2.2.

## 3.1.4. Aplicación de recubrimientos comestibles

Una masa total de 7.5 kg de arándanos andinos se dividió aleatoriamente en cinco grupos (control, alginato, alginato/CVR 0.03%, alginato/CVR 0.06% y alginato/CVR 0.09%), cada grupo conteniendo 1.5 kg de fruta. Los arándanos se recubrieron por inmersión durante 90 s, se drenaron para eliminar el exceso de recubrimiento y se sumergieron en un baño gelificante de cloruro de calcio (1% p/v) durante 30 min. Luego, las frutas recubiertas se lavaron con agua destilada y se secaron a temperatura ambiente (Figura 3-1). Las muestras control (sin recubrimiento) se prepararon sumergiendo las frutas

en agua destilada y se mantuvieron en las mismas condiciones de almacenamiento que las tratadas [37].



**Figura 3-1.** Apariencia de los arándanos andinos con recubrimiento.

### **3.1.5. Evaluación de los atributos de calidad de los arándanos andinos durante el almacenamiento**

#### **3.1.5.1. Tasa de respiración**

La tasa de respiración se midió según lo reportado por Medina-Jaramillo [37]. Aproximadamente 120 g de arándanos andinos se introdujeron en contenedores herméticos de 2 L durante 30 min a 25 °C. Posteriormente, se determinó la concentración de CO<sub>2</sub> utilizando un analizador infrarrojo (LabQuest® 2 Modelo LQ2-LE, Beaverton, OR, EE. UU.). Los resultados se expresaron en mg CO<sub>2</sub>kg<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>.

#### **3.1.5.2. Pérdida de peso**

Se pesaron las frutas al inicio del almacenamiento y en cada día de análisis. La pérdida de peso (%P) se calculó empleando la Ecuación 3-2.

$$\%P = \left( \frac{m_0 - m_f}{m_0} \right) \times 100, \quad (3-2)$$

donde  $m_0$  es el peso inicial y  $m_f$  el peso a cada tiempo de almacenamiento.

#### **3.1.5.3. Análisis de firmeza**

La firmeza se determinó con un penetrómetro digital PCE-FM200 (Southampton, Reino Unido) equipado con una sonda de acero inoxidable de 6 mm de diámetro. Este parámetro se definió como la fuerza máxima (N) necesaria para romper el tejido en el tiempo de penetración utilizado (5s) [38]. Los resultados se expresaron como el promedio de al menos cinco mediciones.

### **3.1.6. Análisis estadístico**

Se realizó el tratamiento estadístico como se indica en la sección 2.3.

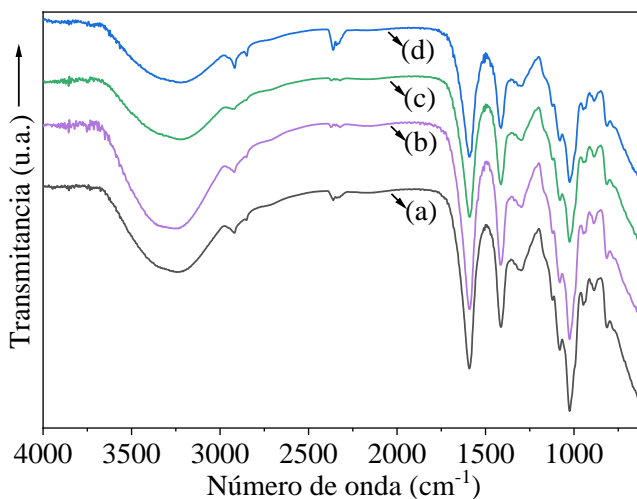
### 3.1.7. Resultados y discusión

#### 3.1.7.1. Caracterización del recubrimiento

Las bajas concentraciones de carvacrol utilizadas (0.03%, 0.06% y 0.09%) no provocaron modificaciones significativas en las propiedades de barrera al vapor de agua de los recubrimientos de alginato. En este sentido, todos los sistemas presentaron valores similares de permeabilidad al vapor de agua ( $5 \times 10^{-9} \text{ g s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ). Este comportamiento fue similar al reportado por Rojas-Grau y col. [39], cuando desarrollaron películas a partir de mezclas de alginato y puré de manzana con adición de aceites esenciales (orégano, limoncillo y canela), y de sus componentes individuales (carvacrol, citral y cinamaldehído).

Asimismo, las diferentes concentraciones de carvacrol no afectaron la solubilidad de los recubrimientos de alginato ( $p < 0.05$ ). En todos los casos, los sistemas mostraron alta resistencia al agua, con valores de solubilidad inferiores al 1%. Según Tapia y col. [40], las películas a base de alginato presentan resistencia a la disolución en medios acuosos, lo que las hace potencialmente adecuadas para el recubrimiento de alimentos frescos con alto contenido de humedad.

Los espectros FTIR de las muestras de alginato y alginato/carcacrol mostraron bandas características del alginato de calcio, localizadas a  $3248 \text{ cm}^{-1}$  (estiramiento O–H),  $1591 \text{ cm}^{-1}$  (vibración de estiramiento asimétrica del grupo carboxilato  $\text{COO}^-$ ), y  $1413 \text{ cm}^{-1}$  (vibración de estiramiento simétrica de C–O en el mismo grupo funcional) (Figura 3-2). Adicionalmente, el pico a  $1028 \text{ cm}^{-1}$  fue atribuido al estiramiento antisimétrico del enlace C–O–C, y el pico a  $818 \text{ cm}^{-1}$  se asocia con los residuos de ácido manurónico [41].



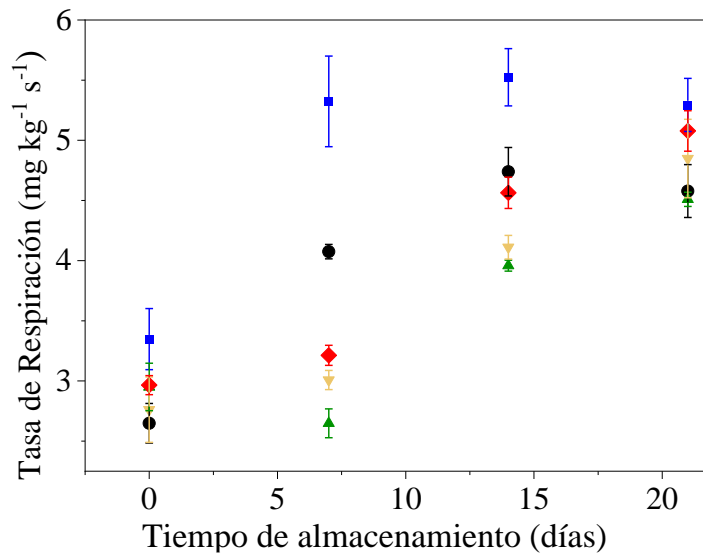
**Figura 3-2.** Espectros IR de recubrimientos de alginato de calcio sin y con carvacrol (CVR): alginato (a), alginato/CVR 0.03% (b), alginato/CVR 0.06% (c) y alginato/CVR 0.09% (d).

En las formulaciones que contenían carvacrol, las señales características del compuesto probablemente se superpusieron con otras bandas del espectro, lo cual puede atribuirse tanto a su baja relación molar dentro de la matriz como a la ausencia de enlaces covalentes entre el carvacrol y el alginato.

### 3.1.7.2. Efecto de los recubrimientos comestibles en los arándanos andinos

En la Figura 3-3 se muestra el comportamiento de la tasa de respiración de los arándanos andinos, con y sin aplicación de recubrimientos comestibles, durante el almacenamiento. Al inicio del ensayo, la tasa de respiración de las muestras recubiertas fue ligeramente inferior a la de las muestras sin recubrimiento. Luego de siete días de almacenamiento, los frutos sin recubrimiento y los recubiertos con alginato sin carvacrol presentaron aumentos del 70% y 50%, respectivamente, en su tasa de respiración. En contraste, en los frutos tratados con alginato/CVR al 0.03%, 0.06% y 0.09%, la tasa de respiración se mantuvo casi inalterada.

Durante los siguientes 7 días, todas las muestras mostraron un aumento en su tasa de respiración (Figura 3-3). Además, se observó que, a partir del día 7 de almacenamiento, la tasa de respiración de los frutos recubiertos con alginato/CVR disminuyó en el siguiente orden: alginato/CVR 0.03 % < alginato/CVR 0.06 % < alginato/CVR 0.09 %. Al final del almacenamiento, los arándanos andinos recubiertos con alginato y con alginato/CVR 0.03 % presentaron una tasa de respiración inferior a la de los frutos sin recubrimiento, sin encontrarse diferencias significativas entre estos tratamientos y los que contenían alginato/CVR 0.06 % y 0.09 % ( $p > 0.05$ ).

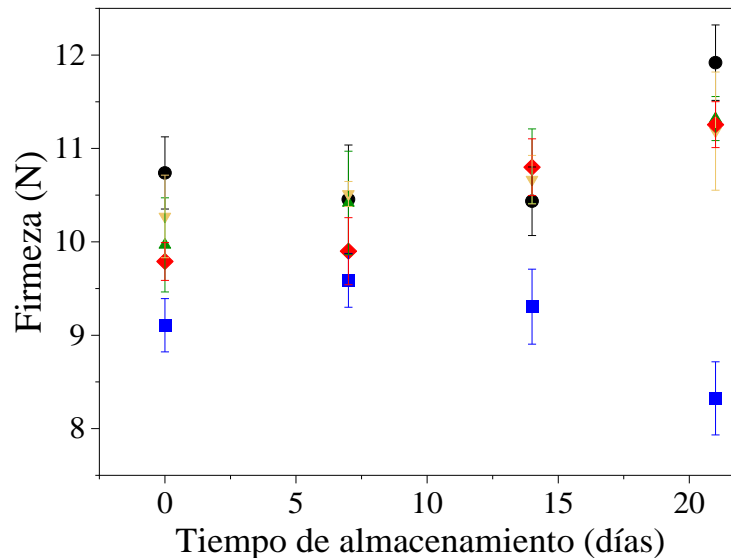


**Figura 3-3.** Comportamiento de la tasa de respiración de los arándanos andinos durante el almacenamiento. Los tratamientos evaluados incluyen: Control (■), alginato (●), alginato/CVR 0.03 % (▲), alginato/CVR 0.06 % (▼) y alginato/CVR 0.09 % (◆).

La reducción en la tasa de respiración de frutas y hortalizas atribuida al uso de recubrimientos comestibles ha sido documentada por diversos estudios [42,43]. Se ha sugerido que recubrimientos a base de carbohidratos, como el alginato, aumentan la resistencia de la epidermis a la difusión de gases. Este efecto se debe a la formación de una red estructurada y densa, unida mediante enlaces de hidrógeno, que obstruye parcialmente los poros en la superficie del fruto. Como consecuencia, se genera una atmósfera modificada al interior del fruto, caracterizada por un aumento en los niveles de CO<sub>2</sub> y una disminución en la concentración de O<sub>2</sub>, lo que contribuye a reducir la intensidad de los procesos fisiológicos asociados a la maduración [42,44–47].

Además, la adición de aceites esenciales como el carvacrol ha demostrado mejorar la adherencia del recubrimiento a la superficie del fruto [44,48], lo que potencia el efecto de barrera. Sin embargo, durante el almacenamiento, podría producirse la volatilización de los componentes activos, lo que afectaría negativamente las propiedades de barrera de gases de los recubrimientos. Esta podría haber sido la razón por la que la tasa de respiración de las frutas recubiertas con alginato/CVR 0.06 y alginato/CVR 0.09 aumentó hacia el final del almacenamiento (Figura 3-3).

En la Figura 3-4 se muestra el comportamiento de la firmeza de los arándanos andinos, con y sin recubrimientos comestibles, durante el almacenamiento. La aplicación de los recubrimientos causó un ligero aumento en la firmeza de los frutos en comparación con las muestras control, durante todo el almacenamiento refrigerado.



**Figura 3-4.** Comportamiento de la firmeza de los arándanos andinos durante el almacenamiento. Los tratamientos evaluados incluyen: Control (■), alginato (●), alginato/CVR 0.03 % (▲), alginato/CVR 0.06 % (▼) y alginato/CVR 0.09 % (◆).

Los frutos sin recubrimiento mostraron una firmeza similar hasta el día 7 de almacenamiento. Después de este período, estos frutos mostraron una disminución en este parámetro probablemente debido al ablandamiento causado por el aumento de su actividad metabólica y enzimática [49].

En el caso de los frutos recubiertos con y sin carvacrol, el ablandamiento se retrasó y los frutos mantuvieron su firmeza desde el momento inicial hasta el final del almacenamiento. Este comportamiento concuerda con los valores más bajos de tasa de respiración (es decir, menor actividad metabólica) observados para las muestras recubiertas (Figura 3-4).

Varios estudios han reportado que tanto las propiedades de barrera a los gases de los recubrimientos comestibles de alginato como el uso de cloruro de calcio para la reticulación de polímeros, contribuyen a la reducción de la actividad metabólica de los frutos y a mantener su firmeza [50,51]. En particular, Chiabandro y col. [49] reportaron que el uso de recubrimientos comestibles de alginato en arándanos permitió mantener la firmeza durante 45 días de almacenamiento y esto se atribuyó a una menor degradación de los componentes responsables de la rigidez estructural de la fruta, como la pectina insoluble y la protopectina.

En la Tabla 3-1 se muestra el comportamiento de la pérdida de peso de los arándanos andinos, con y sin aplicación de recubrimientos comestibles. Todos los sistemas mostraron un aumento progresivo en la pérdida de peso durante el almacenamiento. No obstante, este parámetro fue menor en los frutos recubiertos, tanto con alginato solo como con alginato/CVR.

**Tabla 3-1.** Comportamiento de la pérdida de peso de frutos de arándanos andinos sin y con recubrimiento de alginato o alginato/carvacrol durante el almacenamiento.

Tiempo de almacenamiento (días)	Pérdida de peso (%)				
	Control	Alginato	Alg/CVR 0.03%	Alg/CVR 0.06%	Alg/CVR 0.09%
7	4.4 ± 0.2 <sup>a</sup>	2.7 ± 0.5 <sup>b</sup>	3.0 ± 0.9 <sup>b</sup>	2.8 ± 0.6 <sup>b</sup>	3.3 ± 0.5 <sup>b</sup>
14	8.1 ± 1.6 <sup>a</sup>	4.9 ± 0.8 <sup>b</sup>	6.3 ± 1.1 <sup>b</sup>	6.3 ± 0.7 <sup>b</sup>	6.2 ± 0.4 <sup>b</sup>
21	15.2 ± 1.0 <sup>a</sup>	9.7 ± 2.0 <sup>b</sup>	7.4 ± 1.2 <sup>b</sup>	7.3 ± 0.6 <sup>b</sup>	7.3 ± 0.4 <sup>b</sup>

*Letras diferentes dentro de la misma fila indican diferencias estadísticamente significativas (p<0.05).*

La mayor pérdida de peso observada en los frutos sin recubrimiento probablemente se debió a un incremento en la actividad metabólica, que condujo a una mayor tasa de transpiración y respiración [52]. En cambio, en los frutos tratados, la barrera de vapor de agua proporcionada por los recubrimientos de alginato retardó la pérdida de agua, efecto que fue aún más notorio con la adición de carvacrol, un terpeno de naturaleza hidrofóbica.

Estos resultados coinciden con lo reportado en estudios previos, donde la aplicación de recubrimientos a base de alginato y alginato-carvacrol redujo la pérdida de agua en frutos rojos frescos como fresas y cerezas [53,54].

## 3.2. Recubrimientos de almidón con ácido salicílico para frutillas

### 3.2.1. Introducción

La frutilla (*Fragaria × ananassa*) es una de las frutas de mayor producción y consumo a nivel mundial [55]. Esta es reconocida por su contenido de nutrientes y compuestos bioactivos tales como vitamina C, fibra dietaria, compuestos fenólicos y flavonoides [56]. A pesar de su valor nutricional y funcional, la frutilla presenta una vida útil poscosecha limitada, atribuida a su alta susceptibilidad a la pérdida de agua, al daño mecánico y al deterioro microbiológico [57].

El ácido salicílico (AS) ha sido empleado como una alternativa natural para el manejo poscosecha de frutas y hortalizas, debido a su capacidad para modular procesos fisiológicos relacionados con la maduración y el deterioro [58,59]. Varios estudios han demostrado que el AS puede retrasar el ablandamiento de tejidos, disminuir la producción de etileno, reducir el pardeamiento enzimático y aumentar la tolerancia al frío en frutas [60–62]

En este contexto, varios autores han desarrollado recubrimientos comestibles con ácido salicílico para mejorar la conservación de frutas. Molamohammadi y col. [63] observaron que recubrimientos de quitosano con AS redujeron la pérdida de peso y la carga microbiana en pistachos frescos. Santacruz y Coloma [64] evaluaron un recubrimiento de almidón de yuca con AS en mango, observando una disminución en la velocidad de maduración y en el ablandamiento de los tejidos. Sin embargo, existen pocos estudios acerca del desarrollo de recubrimientos comestibles a base de almidón de papa y ácido salicílico para aplicación en frutillas.

En esta sección se desarrollaron recubrimientos a base de almidón de papa, con y sin la incorporación de ácido salicílico para aplicaciones en frutillas. Se evaluó el efecto de este compuesto sobre parámetros como el pH, viscosidad, claridad, dureza del gel, sinéresis y recuento microbiano de las mezclas. Las formulaciones obtenidas se aplicaron como recubrimientos comestibles en frutillas, y los frutos tratados se almacenaron bajo refrigeración durante 8 días. Durante este período, se analizaron la tasa respiratoria, la firmeza y la pérdida de peso.

## 3.2.2. Materiales y métodos

### 3.2.2.1. Materiales

Se emplearon frutillas (*Fragaria × ananassa.*), totalmente maduras (100 % rojo), recolectadas en el municipio de Cuitiva (Boyacá, Colombia) a 2750 m s. n. m. Las frutas se examinaron antes de su uso para separar aquellas con daños físicos, mecánicos o microbianos. Luego se lavaron y se desinfectaron con una solución de cloro de 100 mg L<sup>-1</sup>.

Se emplearon almidón de papa (contenido de humedad < 19 % p/p en base seca; amilosa 20.4 ± 0.6 %) (Xantana food, Buenos Aires, Argentina), ácido salicílico (Stanton, Buenos Aires, Argentina) y glicerol (Droquimar, Buenos Aires, Argentina).

### 3.2.2.2. Preparación de formulaciones de recubrimiento a base de almidón y ácido salicílico

Se prepararon formulaciones de recubrimiento a base de almidón, sin y con la adición de ácido salicílico, siguiendo el protocolo reportado por López-Córdoba y col. [65]. Las muestras control (AP) se prepararon a partir de mezclas de almidón de papa (4 g/100 g), glicerol (1.2 g/100 g) y agua destilada (94.8 g/100 g). Para las muestras con ácido salicílico (AS-AP), el agua en las formulaciones se reemplazó con la misma cantidad de una solución de ácido salicílico 2 mM.

Cada mezcla se homogeneizó a temperatura ambiente durante 30 min, se calentó hasta 90 °C con agitación constante usando una velocidad de calentamiento de 1.5 °C/min y se mantuvo a esa temperatura durante un período adicional de 20 min.

Después del calentamiento, las mezclas de AP y AS-AP se enfriaron a 50 °C y se desgasificaron con una bomba de vacío. Las formulaciones de recubrimiento se almacenaron a temperatura ambiente y en condiciones de refrigeración (4 °C) durante 24 h y se caracterizaron al inicio y luego de 3 y 6 días de ensayo. Sólo en el caso de los ensayos microbiológicos, los recubrimientos fueron evaluados al inicio y luego de 120 días de almacenamiento refrigerado.

### 3.2.2.3. Caracterización de recubrimientos comestibles

#### 3.2.2.3.1. pH

El pH de los recubrimientos se determinó empleando un medidor de pH digital (Thermo Scientific Orion Versa Star Pro, Waltham, EE. UU.).

#### **3.2.2.3.2. Viscosidad**

La viscosidad se determinó usando un viscosímetro Brookfield (modelo LV, Brookfield Inc., Middleboro, EE. UU.) equipado con husillos giratorios (No. 63 y 64) y un accesorio porta muestras de 15 mL. Las formulaciones de recubrimiento se estabilizaron a temperatura ambiente antes del análisis [66].

#### **3.2.2.3.3. Claridad**

Se evaluó la claridad de las formulaciones utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV-1800. Se determinó la transmitancia de las mezclas a 640 nm, usando como blanco agua destilada. Los resultados se informaron como porcentaje de transmitancia (%T) [67].

#### **3.2.2.3.4. Dureza**

Se midió la dureza del gel con un analizador de textura Brookfield (CT3–100) equipado con una sonda cilíndrica [68]. Las formulaciones de recubrimiento se depositaron en recipientes cilíndricos herméticamente cerrados de 60 cm<sup>3</sup>, se almacenaron durante 2 horas a 25±2 °C y luego se refrigeraron a 4 °C. Se adquirieron curvas de fuerza versus penetración en el gel utilizando una velocidad de deformación de 2 mm/s. Para fines comparativos, los valores de fuerza se informaron para una penetración de 10 mm.

#### **3.2.2.3.5. Sinéresis**

Se llenaron tubos de centrífuga con las formulaciones de recubrimiento y se almacenaron a 4 °C. En varios intervalos de tiempo, las muestras se recuperaron y acondicionaron durante 1 h a temperatura ambiente y luego se centrifugaron a 3000 g durante 15 min. La sinéresis (%) se calculó como la relación entre el peso del líquido separado del gel y el peso total del gel antes de la centrifugación.

#### **3.2.2.3.6. Evaluación microbiológica**

Se almacenaron las formulaciones de recubrimiento durante 120 días a 4 °C y 25 °C. Se realizaron recuentos microbiológicos antes y después del almacenamiento. El recuento de bacterias mesófilas aeróbicas se llevó a cabo según la norma ISO 4833-1:2013, utilizando la técnica de vertido en placa con agar SPC e incubación a 30 °C durante 72 h. Para el recuento de levaduras y mohos, se siguió la norma ISO 21527-1:2008, sembrando en superficie sobre agar DRBC e incubando a 25 °C durante 5 días. Los análisis se realizaron por duplicado y los resultados se expresaron como UFC/g.

### 3.2.1. Aplicación de recubrimientos comestibles

Una masa total de 4.5 kg de frutillas se dividió aleatoriamente en tres grupos (control, almidón y ácido salicílico/almidón), cada grupo conteniendo 1.5 kg de fruta. Las frutillas se recubrieron por inmersión durante 90 s, se drenaron para eliminar el exceso de recubrimiento. Luego, las frutas recubiertas se secaron a temperatura ambiente (Figura 3-5). Las muestras control (sin recubrimiento) se prepararon sumergiendo las frutas en agua destilada y se mantuvieron en las mismas condiciones de almacenamiento que las tratadas [37].



**Figura 3-5.** Apariencia de las frutillas con recubrimiento.

### 3.2.2. Evaluación de los atributos de calidad de las frutillas durante el almacenamiento

Se evaluaron los atributos de calidad de las frutillas al inicio y luego de 5 y 8 días de almacenamiento refrigerado siguiendo los métodos de tasa de respiración, pérdida de peso, análisis de firmeza reportados anteriormente en la sección 3.1.5.

### 3.2.3. Resultados y discusión

#### 3.2.3.1. Propiedades de las formulaciones de recubrimiento

La Tabla 3-2 muestra las propiedades fisicoquímicas de las formulaciones de recubrimiento AP (almidón) y AS-AP (almidón con ácido salicílico). Se observó que la incorporación de ácido salicílico provocó una disminución significativa del pH, en comparación con la muestra control.

Durante el almacenamiento a 25 °C, las formulaciones a base almidón (AP) mostraron una reducción progresiva del pH a partir del tercer día del ensayo, mientras que las muestras AS-AP no presentaron cambios significativos en este parámetro a lo largo del almacenamiento. En condiciones de refrigeración (4 °C), los valores de pH se mantuvieron prácticamente constantes hasta el sexto día, tanto para las formulaciones AP como AS-AP (Tabla 3-2).

**Tabla 3-2.** Propiedades fisicoquímicas de las formulaciones de recubrimiento de almidón (AP) y ácido salicílico/almidón (AS-AP).

Formulación de recubrimiento	Tiempo de almacenamiento (d)	Viscosidad (cP)		pH		Claridad (%T <sub>650 nm</sub> )	
		25°C	4°C	25°C	4°C	25°C	4°C
AP	1	4250±100 <sup>a</sup>	4506±160 <sup>a</sup>	6.3±0.1 <sup>a</sup>	6.4±0.1 <sup>a</sup>	57.7±4.8 <sup>b</sup>	44.40±0.87 <sup>b</sup>
	3	1649±350 <sup>b</sup>	4087±49 <sup>b</sup>	6.0±0.1 <sup>b</sup>	6.3±0.1 <sup>a</sup>	56.2±5.3 <sup>b</sup>	16.11±2.1 <sup>c</sup>
	6	1108±85 <sup>c</sup>	2540±190 <sup>c</sup>	4.4±0.2 <sup>c</sup>	6.1±0.2 <sup>a</sup>	54.2±3.7 <sup>b</sup>	7.60±0.40 <sup>e</sup>
AS-AP	1	626±90 <sup>d</sup>	1763±160 <sup>e</sup>	3.4±0.1 <sup>d</sup>	3.3±0.1 <sup>b</sup>	40.8±1.9 <sup>d</sup>	8.25±3.1 <sup>g</sup>
	3	1008±140 <sup>e</sup>	1859±170 <sup>e</sup>	3.5±0.0 <sup>d</sup>	3.4±0.0 <sup>b</sup>	30.9±1.10 <sup>e</sup>	2.42±0.44 <sup>h</sup>
	6	1156±28 <sup>e</sup>	1733±330 <sup>e</sup>	3.6±0.0 <sup>e</sup>	3.6±0.1 <sup>c</sup>	25.8±4.7 <sup>e</sup>	1.54±0.18 <sup>i</sup>

*Las diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0.05$ ) se indican con letras diferentes en la misma columna.*

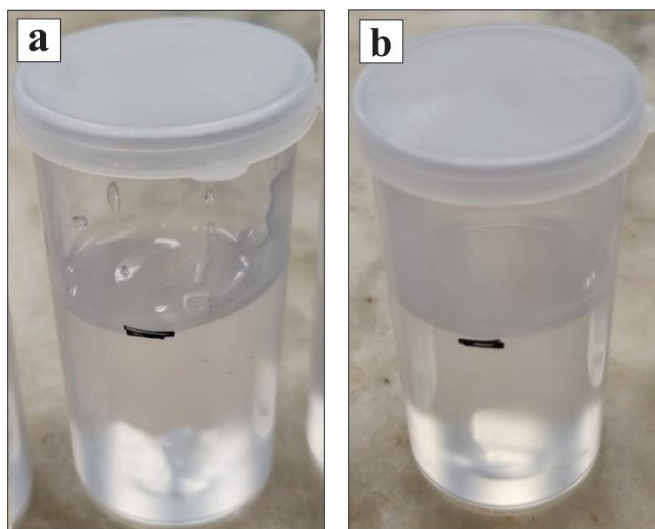
La disminución observada en el pH de las formulaciones de almidón (AP) durante el almacenamiento a temperatura ambiente podría atribuirse a la actividad microbiana, en particular de bacterias o levaduras capaces de metabolizar componentes del sistema y producir ácidos orgánicos, como ácido láctico o acético, generando así una acidificación gradual del medio. Mientras que a 4 °C la actividad microbiana podría haberse retrasado, llevando así a una disminución más lenta del pH.

Por otro lado, la viscosidad de las muestras AS-AP fue significativamente menor que la observada para las muestras AP (Tabla 3-2). Este comportamiento pudo ser debido al debilitamiento de las interacciones intermoleculares entre las macromoléculas del almidón, provocado por la hidrólisis parcial de las cadenas poliméricas, como consecuencia del bajo pH del sistema [69,70].

Durante el almacenamiento a 25 °C, las formulaciones de recubrimiento AP mostraron una disminución significativa en la viscosidad, mientras que para las mezclas AS-AP, este parámetro aumentó durante todo el ensayo. El aumento de la viscosidad de la mezcla fue atribuido al proceso de retrogradación que tiene lugar cuando se enfría la pasta de almidón [71].

En este sentido, la presencia de ácido salicílico favoreció la retrogradación del almidón durante el almacenamiento. En contraste, las disminuciones observadas en la viscosidad de las muestras de almidón (AP), especialmente a partir del tercer día, podrían estar asociadas a una posible degradación microbiana de los componentes del sistema, en ausencia del efecto conservante del ácido salicílico [72,73].

La claridad de las formulaciones de recubrimiento también se vio afectada por la adición de ácido salicílico. Al inicio del almacenamiento (Figura 3-6), las muestras a base de almidón (AP) presentaron valores de transmitancia de luz a 650 nm 1.4 veces mayores que las muestras AS-A a 25 °C, y 5.5 veces mayores a 4 °C (Tabla 3-2). A lo largo del almacenamiento, la claridad de ambas formulaciones disminuyó progresivamente hasta el sexto día de ensayo.



**Figura 3-6.** Apariencia visual al inicio del almacenamiento de las formulaciones de recubrimiento: almidón (a) y ácido salicílico/almidón (b).

El proceso de retrogradación está relacionado con la reducción de la transmitancia a la luz de los geles de almidón [74]. Colussi y col. reportaron que el desarrollo de turbidez en las pastas de almidón durante el almacenamiento puede ser atribuido a variaciones en el hinchamiento de los gránulos, la presencia de gránulos no gelatinizados, así como a la lixiviación de amilosa y amilopectina, y a las longitudes de las cadenas de amilosa y amilopectina [74].

### 3.2.3.2. Dureza del gel y sinéresis (%)

La Tabla 3-3 muestra el comportamiento de la dureza de los geles de almidón (AP) y de ácido salicílico/almidón (AS-AP) durante el almacenamiento refrigerado (4 °C). Se observó que las muestras AP no presentaron variaciones significativas en la dureza a lo largo de los seis días de ensayo. En contraste, los geles AS-AP mostraron un ligero pero progresivo aumento en este parámetro.

**Tabla 3-3.** Dureza del gel y sinéresis de las formulaciones de recubrimiento de almidón (AP) y ácido salicílico/almidón (AS-AP) durante el almacenamiento a 4 °C.

Formulación de recubrimiento	Tiempo de almacenamiento (d)	Dureza del gel (g/f)	Sinéresis (%)
AP	1	14.4±0.52 <sup>a</sup>	-
	3	14.4 ±1.3 <sup>a</sup>	-
	6	14.0±1.1 <sup>a</sup>	-
AS-AP	1	11.4±1.8 <sup>b</sup>	-
	3	14.3±1.9 <sup>c</sup>	0.64±0.04 <sup>a</sup>
	6	15.1±2.4 <sup>c</sup>	1.43±0.04 <sup>b</sup>

*Letras diferentes en una misma columna indican diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0.05$ )*

Los geles AP no mostraron sinéresis durante los 6 días de almacenamiento refrigerado, mientras que los geles AS-AP mostraron una sinéresis (%) de alrededor del 1.5% al final del almacenamiento (Tabla 3-3).

El comportamiento tanto de la dureza del gel como de la sinéresis durante el almacenamiento concuerda con el hecho de que la adición de ácido salicílico incrementó la tendencia a la retrogradación.

### 3.2.3.3. Evaluación microbiológica de las formulaciones de recubrimiento

En la Tabla 3-4 se presentan los resultados del análisis microbiológico realizado sobre las formulaciones de recubrimiento almacenadas en diferentes condiciones. No se observó crecimiento de bacterias aeróbicas mesófilas en ninguna de las formulaciones, excepto un recuento bajo observado en el recubrimiento a base de almidón (AP) antes del inicio del almacenamiento.

**Tabla 3-4.** Recuento mesófilo aeróbico total y recuento total de levaduras y mohos (UFC/g) en formulaciones de recubrimiento de almidón (AP) y ácido salicílico/almidón (AS-AP) antes y después del almacenamiento durante 120 días a 4 °C y 25 °C.

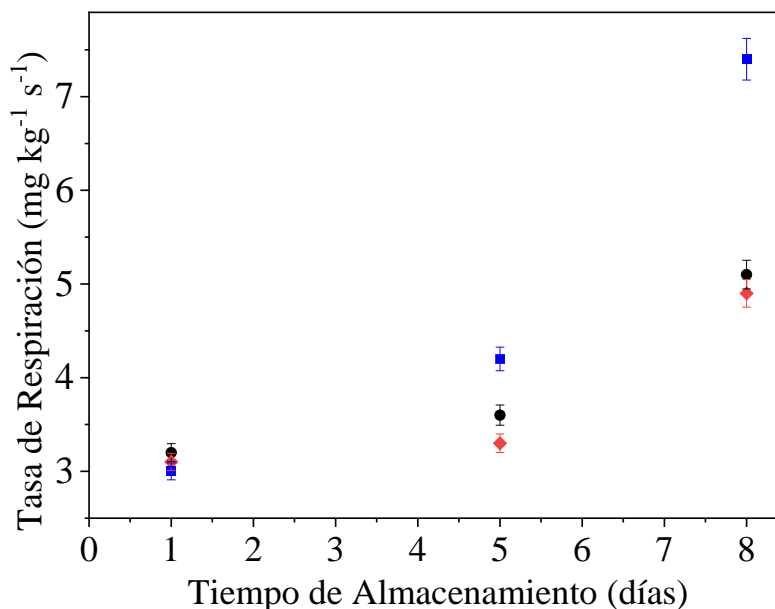
Formulación de recubrimiento	Tiempo de almacenamiento (d)	Temperatura de almacenamiento (°C)	Recuento de mesófilos aeróbicos (CFU/g)	Recuento total de levaduras y mohos (CFU/g)
AP	0	-	10	90
	120	4 °C	<10	$1.9 \times 10^4$
	120	25 °C	<10	$1.6 \times 10^6$
AS-AP	0	-	<10	40
	120	4 °C	<10	10
	120	25 °C	<10	30

El recuento total de levaduras y mohos varió entre los tipos de recubrimiento y según las condiciones de almacenamiento. En el caso de la formulación AP, los recuentos obtenidos tras 120 días de almacenamiento a temperatura de refrigeración (4 °C) fueron relativamente altos ( $1.9 \times 10^4$  UFC/g), considerando que a bajas temperaturas la velocidad de crecimiento microbiano se reduce. No obstante, este valor fue solo dos órdenes de magnitud inferior al observado en las muestras almacenadas a temperatura ambiente (25 °C), donde el desarrollo de hongos y levaduras se vio favorecido ( $1.6 \times 10^6$  UFC/g).

En contraste, las formulaciones con ácido salicílico (AS-AP) presentaron niveles bajos de crecimiento microbiano, con recuentos de levaduras y mohos prácticamente nulos tanto al inicio como después del almacenamiento, independientemente de la temperatura. Estos resultados sugieren un efecto inhibitorio del ácido salicílico sobre el crecimiento de hongos y levaduras, lo que contribuiría a una mayor estabilidad microbiológica de las formulaciones de recubrimiento.

### 3.2.3.4. Efecto de la aplicación de los recubrimientos sobre las frutillas

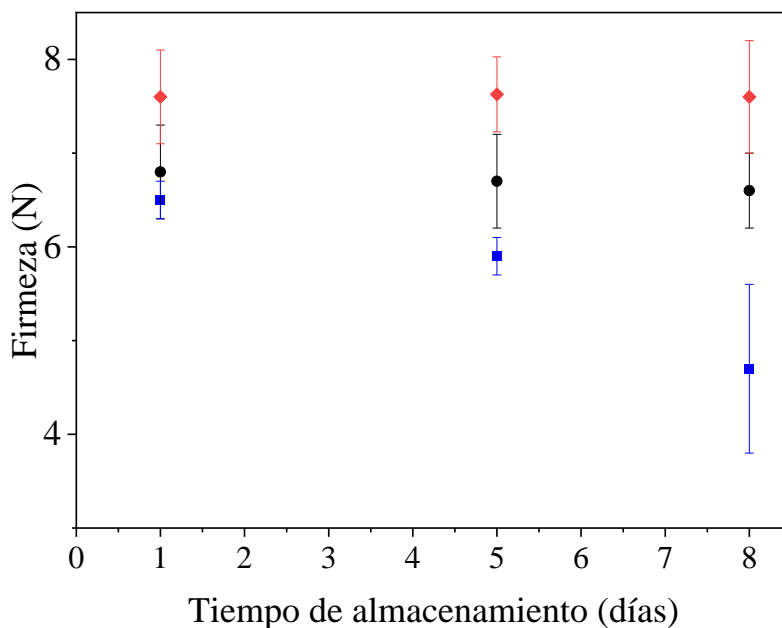
En la Figura 3-7 se muestra el comportamiento de la tasa de respiración de las frutillas, con y sin aplicación de recubrimientos comestibles, durante el almacenamiento.



**Figura 3-7.** Comportamiento de la tasa de respiración de las frutillas durante el almacenamiento. Los tratamientos evaluados incluyen: Control (■), almidón (AP) (●) y ácido salicílico/almidón (AS-AP) (◆).

Al inicio del ensayo, no se observaron diferencias en la tasa de respiración de las muestras con y sin recubrimiento. A partir del quinto día, las frutillas con el recubrimiento a base de almidón y ácido salicílico (AS-AP) mostraron una tasa respiratoria menor en comparación con las muestras control. Esta diferencia se hizo mayor al octavo día, momento en el cual los frutos sin recubrimiento presentaron un incremento del 132 % en su tasa respiratoria respecto del valor inicial, mientras que aquellos tratados con AP y AS-AP exhibieron aumentos, cercanos al 66 %.

En la Figura 3-8 se muestra el comportamiento de la firmeza de las frutillas, con y sin recubrimientos comestibles, durante el almacenamiento. La aplicación de los recubrimientos provocó un ligero aumento en la firmeza de los frutos en comparación con las muestras control, durante todo el almacenamiento refrigerado.



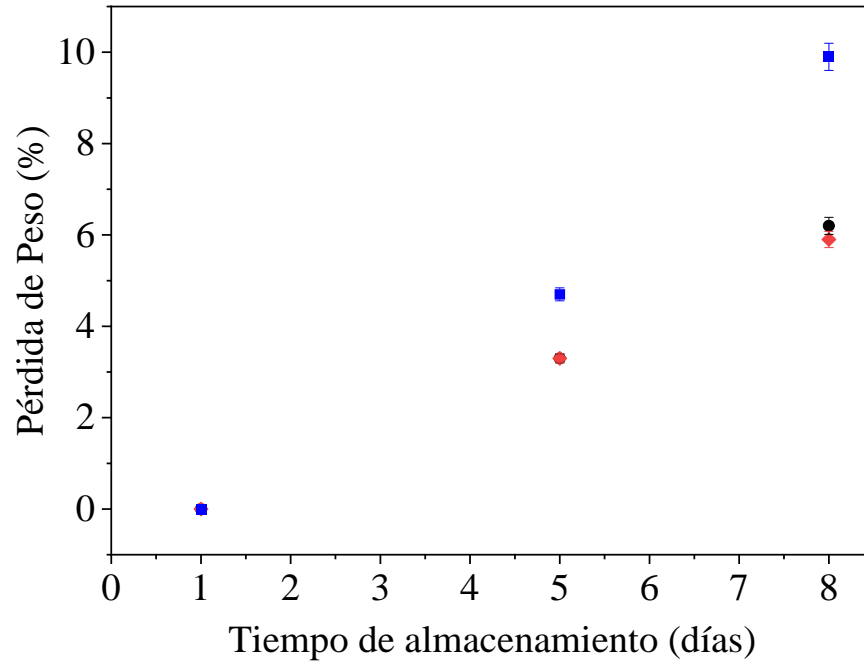
**Figura 3-8.** Comportamiento de la firmeza de las frutillas durante el almacenamiento. Los tratamientos evaluados incluyen: Control (■), almidón (AP) (●) y ácido salicílico/almidón (AS-AP) (◆).

Las frutillas tratadas con la formulación AS-AP mantuvieron valores más altos durante todo el período de almacenamiento, en comparación con las muestras control. Al octavo día, los frutos sin recubrimiento presentaron una reducción de aproximadamente un 40 %, con respecto a su firmeza inicial, probablemente debido al ablandamiento causado por el aumento de su actividad metabólica y enzimática [49].

En el caso de las frutillas recubiertas con y sin ácido salicílico, el ablandamiento se retrasó y los frutos mantuvieron su firmeza desde el momento inicial hasta el final del almacenamiento. Este comportamiento concuerda con los valores más bajos de tasa de respiración (es decir, menor actividad metabólica) observados para las muestras recubiertas (Figura 3-7).

Se ha informado que los recubrimientos comestibles de almidón, con plastificantes o agentes antimicrobianos, proporcionan una efectiva barrera a gases y vapor de agua sobre la superficie de las frutas, lo que conlleva a una reducción de su tasa respiratoria y, por ende, a un descenso en la actividad metabólica del fruto [75]. En particular, Wigati y col. [76] reportaron que el uso de almidón de ñame, propionato de calcio y aceite esencial de citronela como recubrimiento comestible de frutillas, permitió mantener la firmeza, durante 16 días de almacenamiento a 4 °C y esto se atribuyó a la formación de una capa semipermeable que limitó la transpiración y el intercambio gaseoso.

En la Figura 3-9 se muestra el comportamiento de la pérdida de peso de las frutillas, con y sin aplicación de recubrimientos comestibles. Todos los sistemas mostraron un aumento progresivo en la pérdida de peso durante el almacenamiento. No obstante, este parámetro fue menor en los frutos recubiertos, tanto con almidón solo como con almidón y ácido salicílico.



**Figura 3-9.** Comportamiento de la pérdida de peso de las frutillas durante el almacenamiento. Los tratamientos evaluados incluyen: Control (■), almidón (AP) (●) y ácido salicílico/almidón (AS-AP) (◆).

La mayor pérdida de peso observada en los frutos sin recubrimiento probablemente se debió a un incremento en la actividad metabólica, que condujo a una mayor tasa de transpiración y respiración [52]. En cambio, en los frutos tratados, la barrera de vapor de agua proporcionada por los recubrimientos de almidón retardó la pérdida de agua, efecto que fue aún más notorio con la adición de ácido salicílico.

Estos resultados coinciden con lo reportado en estudios previos, donde la aplicación de recubrimientos a base de almidón y almidón-antimicrobiano redujo la pérdida de agua en frutos rojos frescos como fresas y cerezas [77]

### 3.3. Conclusiones

Los sistemas de recubrimiento comestible formulados a base de alginato con carvacrol y almidón con ácido salicílico demostraron un desempeño funcional adecuado para aplicaciones en conservación poscosecha de frutas. En el caso de los arándanos andinos, los recubrimientos de alginato, independientemente de la concentración de carvacrol, demostraron capacidad para reducir la pérdida de peso y retardar el ablandamiento durante 21 días de almacenamiento a 4 °C. Además, dichos recubrimientos permitieron modular la tasa respiratoria de los frutos durante el almacenamiento.

Por otro lado, las formulaciones a base de almidón de papa con 2 mM de ácido salicílico mostraron una reducción significativa en la viscosidad inicial y una alta estabilidad microbiológica tras 120 días de almacenamiento, tanto a 4 °C como a 25 °C, con recuentos de mohos y levaduras considerablemente inferiores a los observados en las muestras control. Aplicadas sobre frutillas, estas formulaciones contribuyeron a conservar la firmeza, disminuir la pérdida de peso y reducir la tasa respiratoria durante el almacenamiento.

Los resultados confirman que ambos sistemas poseen un alto potencial de aplicación en la agroindustria, ya sea como tratamiento independiente o en combinación con otras tecnologías que potencien su eficacia.

## Referencias

- [1] Amponsah O, Nopuo PSA, Manga FA, Catli NB, Labus K. Future-Oriented Biomaterials Based on Natural Polymer Resources: Characteristics, Application Innovations, and Development Trends. *Int J Mol Sci* 2025;26:5518. <https://doi.org/10.3390/ijms26125518>.
- [2] Akkerman R, Cruijssen F. Food Loss, Food Waste, and Sustainability in Food Supply Chains, 2024, p. 219–39. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-45565-0\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-031-45565-0_9).
- [3] Wani NR, Rather RA, Farooq A, Padder SA, Baba TR, Sharma S, et al. New insights in food security and environmental sustainability through waste food management. *Environmental Science and Pollution Research* 2023;31:17835–57. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-26462-y>.
- [4] Gatto A, Chepeliev M. Global food loss and waste estimates show increasing nutritional and environmental pressures. *Nat Food* 2024;5:136–47. <https://doi.org/10.1038/s43016-023-00915-6>.
- [5] Rahman S, Batsh C, Gurumayam S, Borah JC, Chowdhury D. Sodium alginate-nanocellulose-based active composite film for edible oils packaging applications. *Mater Adv* 2024;5:9314–29. <https://doi.org/10.1039/D4MA00670D>.
- [6] Sharma A, Singh A. Sodium Alginate: A Green Biopolymer Resource-Based Antimicrobial Edible Coating to Enhance Fruit Shelf-Life: A Review. *Colloids and Interfaces* 2025;9:32. <https://doi.org/10.3390/colloids9030032>.
- [7] Metha C, Pawar S, Suvarna V. Recent advancements in alginate-based films for active food packaging applications. *Sustainable Food Technology* 2024;2:1246–65. <https://doi.org/10.1039/D3FB00216K>.
- [8] Pereira L, Cotas J. Introductory Chapter: Alginates - A General Overview. In: Pereira L, editor. *Alginates*, Rijeka: IntechOpen; 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.88381>.
- [9] Segovia-Gutiérrez JP, Agudo JAR, Binder N, Weidler PG, Kirschhöfer F, Fink-Straube C, et al. Dynamic mechanical analysis of alginate/gellan hydrogels under controlled conditions relevant to environmentally sensitive applications. *Carbohydr Polym* 2025;352:123180. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2024.123180>.

- [10] Cakmak H, Kumcuoglu S, Tavman S. Production of edible coatings with twin-nozzle electrospraying equipment and the effects on shelf-life stability of fresh-cut apple slices. *J Food Process Eng* 2018;41. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12627>.
- [11] Valero D, Díaz-Mula HM, Zapata PJ, Guillén F, Martínez-Romero D, Castillo S, et al. Effects of alginate edible coating on preserving fruit quality in four plum cultivars during postharvest storage. *Postharvest Biol Technol* 2013;77:1–6. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2012.10.011>.
- [12] Mannozi C, Cecchini JP, Tylewicz U, Siroli L, Patrignani F, Lanciotti R, et al. Study on the efficacy of edible coatings on quality of blueberry fruits during shelf-life. *LWT - Food Science and Technology* 2017;85:440–4. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.12.056>.
- [13] López-Córdoba A, Aldana-Usme A. Edible coatings based on sodium alginate and ascorbic acid for application on fresh-cut pineapple (*Ananas comosus* (L.) Merr). *Agron Colomb* 2019;37:317–22. <https://doi.org/10.15446/agron.colomb.v37n3.76173>.
- [14] Khan OA, Zaidi S, Islam RU, Naseem S, Junaid PM. Enhanced shelf-life of peach fruit in alginate based edible coating loaded with TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Prog Org Coat* 2023;182:107688. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2023.107688>.
- [15] Nair MS, Tomar M, Punia S, Kukula-Koch W, Kumar M. Enhancing the functionality of chitosan- and alginate-based active edible coatings/films for the preservation of fruits and vegetables: A review. *Int J Biol Macromol* 2020;164:304–20. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.083>.
- [16] Tian X, Huo X, Li X, Wang D, Lu J, Ren X, et al. Characterization of the sodium alginate/essential oil emulsion film and its efficacy in controlling postharvest *Penicillium expansum* disease in cherry tomatoes. *Int J Biol Macromol* 2025;318:144853. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2025.144853>.
- [17] Guzmán-Pincheira C, Moeini A, Oliveira P, Abril D, Paredes-Padilla Y, Benavides-Valenzuela S. Development of Alginate-Chitosan Bioactive Films Containing Essential Oils for Use in Food Packaging. *Foods* 2025;14:256. <https://doi.org/10.3390/foods14020256>.
- [18] Ebadollahi A, Ziaee M, Palla F. Essential Oils Extracted from Different Species of the Lamiaceae Plant Family as Prospective Bioagents against Several Detrimental Pests. *Molecules* 2020;25:1556. <https://doi.org/10.3390/molecules25071556>.

- [19] Kachur K, Suntres Z. The antibacterial properties of phenolic isomers, carvacrol and thymol. *Crit Rev Food Sci Nutr* 2020;60:3042–53. <https://doi.org/10.1080/10408398.2019.1675585>.
- [20] Santos AR, da Silva AF, Amaral VCS, Ribeiro AB, de Abreu Filho BA, Mikcha JMG. Application of edible coating with starch and carvacrol in minimally processed pumpkin. *J Food Sci Technol* 2016;53:1975–83. <https://doi.org/10.1007/s13197-016-2171-6>.
- [21] Speranza B, Bevilacqua A, Campaniello D, Altieri C, Corbo MR, Sinigaglia M. Minimal Inhibitory Concentrations of Thymol and Carvacrol: Toward a Unified Statistical Approach to Find Common Trends. *Microorganisms* 2023;11:1774. <https://doi.org/10.3390/microorganisms11071774>.
- [22] Chroho M, Rouphael Y, Petropoulos SA, Bouissane L. Carvacrol and Thymol Content Affects the Antioxidant and Antibacterial Activity of *Origanum compactum* and *Thymus zygis* Essential Oils. *Antibiotics* 2024;13:139. <https://doi.org/10.3390/antibiotics13020139>.
- [23] López-Gómez A, Navarro-Martínez A, Garre A, Iguaz A, Maldonado-Guzmán P, Martínez-Hernández GB. Kinetics of carvacrol release from active paper packaging for fresh fruits and vegetables under conditions of open and closed package. *Food Packag Shelf Life* 2023;37:101081. <https://doi.org/10.1016/J.FPSL.2023.101081>.
- [24] Zapata PJ, Castillo S, Valero D, Guillén F, Serrano M, Díaz-Mula HM. THE USE OF ALGINATE AS EDIBLE COATING ALONE OR IN COMBINATION WITH ESSENTIAL OILS MAINTAINED POSTHARVEST QUALITY OF TOMATO. *Acta Hort* 2010:1529–34. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2010.877.210>.
- [25] Peretto G, Du W-X, Avena-Bustillos RJ, De J. Berrios J, Sambo P, McHugh TH. Electrostatic and Conventional Spraying of Alginate-Based Edible Coating with Natural Antimicrobials for Preserving Fresh Strawberry Quality. *Food Bioproc Tech* 2017;10:165–74. <https://doi.org/10.1007/s11947-016-1808-9>.
- [26] Peretto G, Du W-X, Avena-Bustillos RJ, Berrios JDJ, Sambo P, McHugh TH. Optimization of Antimicrobial and Physical Properties of Alginate Coatings Containing Carvacrol and Methyl Cinnamate for Strawberry Application. *J Agric Food Chem* 2014;62:984–90. <https://doi.org/10.1021/jf4042886>.
- [27] Peretto G, Du W-X, Avena-Bustillos RJ, Sarreal SBL, Hua SST, Sambo P, et al. Increasing strawberry shelf-life with carvacrol and methyl cinnamate antimicrobial vapors released from

- edible films. Postharvest Biol Technol 2014;89:11–8. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2013.11.003>.
- [28] Garzón GA, Narváez CE, Riedl KM, Schwartz SJ. Chemical composition, anthocyanins, non-anthocyanin phenolics and antioxidant activity of wild bilberry (*Vaccinium meridionale Swartz*) from Colombia. Food Chem 2010;122:980–6. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.03.017>.
- [29] Celis MEM, Franco Tobón YN, Agudelo C, Arango SS, Rojano B. Andean Berry (*Vaccinium meridionale Swartz*). Fruit and Vegetable Phytochemicals, Wiley; 2017, p. 869–82. <https://doi.org/10.1002/9781119158042.ch40>.
- [30] Agudelo-Quintero ML, Luzardo-Ocampo I, Lopera-Rodríguez JA, Maldonado-Celis ME, Arango-Varela SS. Bioactive Compounds from Andean Berry (*Vaccinium meridionale Swartz*) Juice Inhibited Cell Viability and Proliferation from SW480 and SW620 Human Colon Adenocarcinoma Cells. The 3rd International Electronic Conference on Foods: Food, Microbiome, and Health—A Celebration of the 10th Anniversary of Foods’ Impact on Our Wellbeing, Basel Switzerland: MDPI; 2022, p. 17. <https://doi.org/10.3390/Foods2022-12984>.
- [31] Vivas-Álzate LC, Ciro-Velásquez HJ, Sepúlveda-Valencia JU, Pérez Monterroza EJ. Evaluating the Andean blueberry (*Vaccinium meridionale Swartz*) powder in the preparation of ice cream: Improving the antioxidant capacity and the total phenolic content. Rev Fac Nac Agron Medellin 2025;78:11015–23. <https://doi.org/10.15446/rfnam.v78n1.109366>.
- [32] Medina-Jaramillo C, Estevez-Areco S, Goyanes S, López-Córdoba A. Characterization of Starches Isolated from Colombian Native Potatoes and Their Application as Novel Edible Coatings for Wild Andean Blueberries (*Vaccinium meridionale Swartz*). Polymers (Basel) 2019;11:1937. <https://doi.org/10.3390/polym11121937>.
- [33] Medina-Jaramillo C, Quintero-Pimiento C, Gómez-Hoyos C, Zuluaga-Gallego R, López-Córdoba A. Alginate-Edible Coatings for Application on Wild Andean Blueberries (*Vaccinium meridionale Swartz*): Effect of the Addition of Nanofibrils Isolated from Cocoa By-Products. Polymers (Basel) 2020;12:824. <https://doi.org/10.3390/polym12040824>.
- [34] Medina-Jaramillo C, Estevez-Areco S, Goyanes S, López-Córdoba A. Characterization of Starches Isolated from Colombian Native Potatoes and Their Application as Novel Edible

- Coatings for Wild Andean Blueberries (*Vaccinium meridionale* Swartz). *Polymers* (Basel) 2019;11:1937. <https://doi.org/10.3390/polym11121937>.
- [35] Medina-Jaramillo C, Quintero-Pimiento C, Gómez-Hoyos C, Zuluaga-Gallego R, López-Córdoba A. Alginate-Edible Coatings for Application on Wild Andean Blueberries (*Vaccinium meridionale* Swartz): Effect of the Addition of Nanofibrils Isolated from Cocoa By-Products. *Polymers* (Basel) 2020;12:824. <https://doi.org/10.3390/polym12040824>.
- [36] López-Córdoba A, Estevez-Areco S, Goyanes S. Potato starch-based biocomposites with enhanced thermal, mechanical and barrier properties comprising water-resistant electrospun poly (vinyl alcohol) fibers and yerba mate extract. *Carbohydr Polym* 2019;215:377–87. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.105>.
- [37] Medina-Jaramillo C, Quintero-Pimiento C, Gómez-Hoyos C, Zuluaga-Gallego R, López-Córdoba A. Alginate-Edible Coatings for Application on Wild Andean Blueberries (*Vaccinium meridionale* Swartz): Effect of the Addition of Nanofibrils Isolated from Cocoa By-Products. *Polymers* (Basel) 2020;12:824. <https://doi.org/10.3390/polym12040824>.
- [38] Posé S, Paniagua C, Matas AJ, Gunning AP, Morris VJ, Quesada MA, et al. A nanostructural view of the cell wall disassembly process during fruit ripening and postharvest storage by atomic force microscopy. *Trends Food Sci Technol* 2019;87:47–58. <https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2018.02.011>.
- [39] Rojas-Graü MA, Avena-Bustillos RJ, Olsen C, Friedman M, Henika PR, Martín-Belloso O, et al. Effects of plant essential oils and oil compounds on mechanical, barrier and antimicrobial properties of alginate–apple puree edible films. *J Food Eng* 2007;81:634–41. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.01.007>.
- [40] Tapia MS, Rojas-Graü MA, Rodríguez FJ, Ramírez J, Carmona A, Martín-Belloso O. Alginate- and Gellan-Based Edible Films for Probiotic Coatings on Fresh-Cut Fruits. *J Food Sci* 2007;72. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00318.x>.
- [41] Costa MJ, Marques AM, Pastrana LM, Teixeira JA, Sillankorva SM, Cerqueira MA. Physicochemical properties of alginate-based films: Effect of ionic crosslinking and mannuronic and guluronic acid ratio. *Food Hydrocoll* 2018;81:442–8. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.03.014>.

- [42] Bonilla J, Atarés L, Vargas M, Chiralt A. Edible films and coatings to prevent the detrimental effect of oxygen on food quality: Possibilities and limitations. *J Food Eng* 2012;110:208–13. <https://doi.org/10.1016/J.JFOODENG.2011.05.034>.
- [43] Usman I, Sana S, Jaffar HM, Munir M, Afzal A, Sukhera S, et al. Recent Progress in Edible Films and Coatings: Toward Green and Sustainable Food Packaging Technologies. *Applied Food Research* 2025:101070. <https://doi.org/10.1016/J.AFRES.2025.101070>.
- [44] Zapata PJ, Castillo S, Valero D, Guillén F, Serrano M, Díaz-Mula HM. THE USE OF ALGINATE AS EDIBLE COATING ALONE OR IN COMBINATION WITH ESSENTIAL OILS MAINTAINED POSTHARVEST QUALITY OF TOMATO. *Acta Hort* 2010:1529–34. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2010.877.210>.
- [45] Alharaty G, Ramaswamy HS. The Effect of Sodium Alginate-Calcium Chloride Coating on the Quality Parameters and Shelf Life of Strawberry Cut Fruits. *Journal of Composites Science* 2020;4:123. <https://doi.org/10.3390/jcs4030123>.
- [46] Moradinezhad F, Adiba A, Ranjbar A, Dorostkar M. Edible Coatings to Prolong the Shelf Life and Improve the Quality of Subtropical Fresh/Fresh-Cut Fruits: A Review. *Horticulturae* 2025;11:577. <https://doi.org/10.3390/horticulturae11060577>.
- [47] Usman I, Sana S, Jaffar HM, Munir M, Afzal A, Sukhera S, et al. Recent Progress in Edible Films and Coatings: Toward Green and Sustainable Food Packaging Technologies. *Applied Food Research* 2025:101070. <https://doi.org/10.1016/J.AFRES.2025.101070>.
- [48] Xie F, Gao C, Avérous L. Alginate-based materials: Enhancing properties through multiphase formulation design and processing innovation. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 2024;159:100799. <https://doi.org/10.1016/J.MSER.2024.100799>.
- [49] Chiabrando V, Giacalone G. Anthocyanins, phenolics and antioxidant capacity after fresh storage of blueberry treated with edible coatings. *Int J Food Sci Nutr* 2015;66:248–53. <https://doi.org/10.3109/09637486.2014.986075>.
- [50] Peretto G, Du W-X, Avena-Bustillos RJ, De J, Berrios J, Sambo P, McHugh TH. Electrostatic and Conventional Spraying of Alginate-Based Edible Coating with Natural Antimicrobials for Preserving Fresh Strawberry Quality. *Food Bioproc Tech* 2017;10:165–74. <https://doi.org/10.1007/s11947-016-1808-9>.

- [51] Rojas-Graü MA, Raybaudi-Massilia RM, Soliva-Fortuny RC, Avena-Bustillos RJ, McHugh TH, Martín-Belloso O. Apple puree-alginate edible coating as carrier of antimicrobial agents to prolong shelf-life of fresh-cut apples. *Postharvest Biol Technol* 2007;45:254–64. <https://doi.org/10.1016/J.POSTHARVBIO.2007.01.017>.
- [52] Zapata PJ, Díaz-Mula HM, Guillén F, Martínez-Romero D, Castillo S, Valero D. The combination of alginate coating and essential oils delayed postharvest ripening and increased the antioxidant potential of two sweet cherries. *Acta Horti* 2017:633–8. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2017.1161.101>.
- [53] Peretto G, Du W-X, Avena-Bustillos RJ, De J. Berrios J, Sambo P, McHugh TH. Electrostatic and Conventional Spraying of Alginate-Based Edible Coating with Natural Antimicrobials for Preserving Fresh Strawberry Quality. *Food Bioproc Tech* 2017;10:165–74. <https://doi.org/10.1007/s11947-016-1808-9>.
- [54] De Souza VR, Pereira PAP, Da Silva TLT, De Oliveira Lima LC, Pio R, Queiroz F. Determination of the bioactive compounds, antioxidant activity and chemical composition of Brazilian blackberry, red raspberry, strawberry, blueberry and sweet cherry fruits. *Food Chem* 2014;156:362–8. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2014.01.125>.
- [55] Yuan B-Z, Sun J. Bibliometric analysis of strawberry (*Fragaria × ananassa* Duch.) research publications from horticulture category based on Web of Science. *J Berry Res* 2021;11:721–38. <https://doi.org/10.3233/JBR-210741>.
- [56] De Bruno A, Gattuso A, Ritorto D, Piscopo A, Poiana M. Effect of Edible Coating Enriched with Natural Antioxidant Extract and Bergamot Essential Oil on the Shelf Life of Strawberries. *Foods* 2023;12:488. <https://doi.org/10.3390/foods12030488>.
- [57] Parvez S, Wani IA. *Postharvest Biology and Technology of Strawberry*. *Postharvest Biology and Technology of Temperate Fruits*, Cham: Springer International Publishing; 2018, p. 331–48. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-76843-4\\_14](https://doi.org/10.1007/978-3-319-76843-4_14).
- [58] Fang F, Luo X, Fei X, Mathews MAA, Lim J, Hamaker BR, et al. Stored Gelatinized Waxy Potato Starch Forms a Strong Retrograded Gel at Low pH with the Formation of Intermolecular Double Helices. *J Agric Food Chem* 2020;68:4036–41. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b08268>.

- [59] Fang Y, Fu J, Tao C, Liu P, Cui B. Mechanical properties and antibacterial activities of novel starch-based composite films incorporated with salicylic acid. *Int J Biol Macromol* 2020;155:1350–8. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.11.110>.
- [60] Zhang G, Zhang Y, Kou X, Li J, Luo D, Huang T, et al. Salicylic acid mitigates chilling injury to peaches by improving antioxidant capacity and energy metabolism. *Sci Hortic* 2024;338:113841. <https://doi.org/10.1016/J.SCIENTA.2024.113841>.
- [61] Zhang X, Liu Y, Zhang W, Yang W, An S, Guo M, et al. Salicylic Acid Treatment Ameliorates Postharvest Quality Deterioration in ‘France’ Prune (*Prunus domestica* L. ‘Ximei’) Fruit by Modulating the Antioxidant System. *Foods* 2024;13:2871. <https://doi.org/10.3390/foods13182871>.
- [62] Almasoud WA, Abdel-Sattar M, Khalifa SM, Dawood AS, Shahda MA, El-Taher AM, et al. Influence of Salicylic Acid and Melatonin During Postharvest Refrigeration on Prolonging Keitt Mango Freshness. *Sustainability* 2024;16:10675. <https://doi.org/10.3390/su162310675>.
- [63] Molamohammadi H, Pakkish Z, Akhavan H-R, Saffari VR. Effect of Salicylic Acid Incorporated Chitosan Coating on Shelf Life Extension of Fresh In-Hull Pistachio Fruit. *Food Bioproc Tech* 2020;13:121–31. <https://doi.org/10.1007/s11947-019-02383-y>.
- [64] Santacruz Terán S. Edible coatings based on cassava starch, salicylic acid and essential oils for preservation of fresh-cut mango. *Rev Fac Nac Agron Medellin* 2021;74:9461–9.
- [65] López-Córdoba A, Estevez-Areco S, Goyanes S. Potato starch-based biocomposites with enhanced thermal, mechanical and barrier properties comprising water-resistant electrospun poly (vinyl alcohol) fibers and yerba mate extract. *Carbohydr Polym* 2019;215:377–87. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.105>.
- [66] Kaur L, Singh N, Sodhi NS. Some properties of potatoes and their starches II. Morphological, thermal and rheological properties of starches. *Food Chem* 2002;79:183–92. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00130-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00130-9).
- [67] Piyachomkwan K, Chotineeranat S, Kijkhunasatian C, Tonwitawat R, Prammanee S, Oates CG, et al. Edible canna (*Canna edulis*) as a complementary starch source to cassava for the starch industry. *Ind Crops Prod* 2002;16:11–21. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(02\)00003-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0926-6690(02)00003-1).

- [68] Cisneros FH, Zevillanos R, Figueroa M, Gonzalez G, Cisneros-Zevallos L. Characterization of Starch from Two Andean Potatoes: Ccompis (*Solanum tuberosum* spp. *andigena*) and Huayro (*Solanum x chaucha*). *Starch - Stärke* 2018;70:1700134. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/star.201700134>.
- [69] Fashi A, Delavar AF, Zamani A, Noshiranzadeh N, Zahraei H. Study on Structural and Physicochemical Properties of Modified Corn Starch: Comparison of Ultrasound, Stirring, and Lactic Acid Treatments. *Starch - Stärke* 2022;n/a:2200109. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/star.202200109>.
- [70] Cisneros FH, Zevillanos R, Figueroa M, Gonzalez G, Cisneros-Zevallos L. Characterization of Starch from Two Andean Potatoes: Ccompis (*Solanum tuberosum* spp. *andigena*) and Huayro (*Solanum x chaucha*). *Starch - Stärke* 2018;70:1700134. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/star.201700134>.
- [71] Perez-Rea D, Antezana-Gomez R. The Functionality of Pseudocereal Starches. *Starch in Food: Structure, Function and Applications* 2018:509–42. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100868-3.00012-3>.
- [72] Sapper M, Chiralt A. Starch-Based Coatings for Preservation of Fruits and Vegetables. *Coatings* 2018;8. <https://doi.org/10.3390/coatings8050152>.
- [73] Singh R, Kaur S, Sachdev PA. A cost effective technology for isolation of potato starch and its utilization in formulation of ready to cook, non cereal, and non glutinous soup mix. *Journal of Food Measurement and Characterization* 2021;15:3168–81. <https://doi.org/10.1007/s11694-021-00887-w>.
- [74] Colussi R, Singh J, Kaur L, Zavareze E da R, Dias ARG, Stewart RB, et al. Microstructural characteristics and gastro-small intestinal digestion in vitro of potato starch: Effects of refrigerated storage and reheating in microwave. *Food Chem* 2017;226:171–8. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2017.01.048>.
- [75] Sapper M, Chiralt A. Starch-Based Coatings for Preservation of Fruits and Vegetables. *Coatings* 2018;8:152. <https://doi.org/10.3390/coatings8050152>.
- [76] Wigati LP, Wardana AA, Tanaka F, Tanaka F. Strawberry preservation using combination of yam bean starch, agarwood Aetoxylon bouya essential oil, and calcium propionate edible coating during cold storage evaluated by TOPSIS-Shannon entropy. *Prog Org Coat* 2023;175:107347. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2022.107347>.

- [77] Ali M, Ali A, Ali S, Chen H, Wu W, Liu R, et al. Global insights and advances in edible coatings or films toward quality maintenance and reduced postharvest losses of fruit and vegetables: An updated review. *Compr Rev Food Sci Food Saf* 2025;24. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.70103>.

## Capítulo 4 - Películas a base almidón de papa y ácido salicílico

### Resumen

El ácido salicílico (AS) ha demostrado potencial como agente activo por sus propiedades antimicrobianas y antioxidantes. Sin embargo, su aplicación en películas biodegradables a base de almidón, particularmente de papa, ha sido escasamente explorada. En este capítulo se analizó el efecto de la incorporación de ácido salicílico sobre las propiedades estructurales, mecánicas, térmicas, ópticas, de barrera y de biodegradación de películas de almidón de papa obtenidas por *casting*. Las películas con ácido salicílico (TPS-AS) presentaron un aumento significativo en la cristalinidad en comparación con las películas control (TPS), así como incrementos de 2.3 veces en el esfuerzo a la rotura y de 3.8 veces en el módulo de Young. Asimismo, la permeabilidad al vapor de agua se redujo en un 46 %. El análisis TGA evidenció que la estabilidad térmica no se vio afectada por la adición del compuesto activo, mientras que los espectros UV-Vis mostraron un aumento en la absorbancia en las regiones UV-B y UV-C, indicando una mayor capacidad de protección frente a la radiación ultravioleta. En cuanto a la biodegradabilidad, todas las películas alcanzaron un grado de degradación igual o superior al 85 % tras 75 días en condiciones de compostaje doméstico. Además, los ensayos de ecotoxicidad confirmaron la ausencia de efectos fitotóxicos en la germinación y el crecimiento de plantas de tomate.

**Palabras clave:** Ácido salicílico; Almidón de papa; Biodegradabilidad; Casting; Compostaje doméstico

## 4.1. Introducción

El creciente interés por contribuir a la reducción del impacto ambiental de los plásticos sintéticos ha impulsado la búsqueda de alternativas sostenibles, especialmente aquellas derivadas de fuentes renovables y biodegradables. En este contexto, los materiales basados en almidón han sido ampliamente estudiados debido a su disponibilidad, bajo costo, renovabilidad y biodegradabilidad en condiciones ambientales [1]. Sin embargo, su baja resistencia mecánica y limitada capacidad de barrera al vapor de agua han restringido su aplicación a escala industrial [2].

Diversas estrategias han sido propuestas para mejorar las propiedades del almidón, incluyendo las modificaciones químicas y físicas, el mezclado con otros polímeros y el refuerzo con cargas micro- y nanoestructuradas [1]. Asimismo, se ha explorado el desarrollo de matrices de almidón activas mediante la adición de compuestos bioactivos, con el fin de conferirle a los materiales propiedades adicionales, como actividad antimicrobiana y/o antioxidante [3,4]. Entre estos aditivos, el ácido salicílico ha mostrado potencial como agente multifuncional por sus propiedades antimicrobianas y antioxidantes [5,6]. Sin embargo, su incorporación en películas elaboradas a partir de almidón de papa ha sido escasamente abordada en la literatura [7]. Fang et al. [8] estudiaron el efecto de la incorporación de mezclas de nanopartículas de almidón de maíz céreo/ $\kappa$ -carragenano en películas a base de ácido salicílico/almidón de yuca hidroxipropilado sobre sus propiedades mecánicas y antibacterianas. Los resultados mostraron que la presencia del ácido fenólico mejoró la actividad antibacteriana de las películas contra *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* y *Bacillus subtilis*. Además, la adición de mezclas de nanopartículas de almidón de maíz céreo/ $\kappa$ -carragenano mejoró la resistencia a la rotura, la barrera al vapor de agua y la estabilidad térmica, y, al mismo tiempo, disminuyó la transparencia y la elongación a rotura de las películas.

En el presente capítulo se evalúa el efecto de la incorporación de ácido salicílico sobre las características fisicoquímicas de películas de almidón de papa obtenidas por casting. Se analiza su influencia en la microestructura, así como en las propiedades mecánicas, ópticas y de barrera del material.

## 4.2. Materiales y Métodos

### 4.2.1. Materiales

Se emplearon almidón de papa (Xantana Food, Buenos Aires, Argentina), ácido salicílico (Stanton, Buenos Aires, Argentina), glicerol (Droquimar, Buenos Aires, Argentina), así como cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ), bromuro de sodio ( $\text{NaBr}$ ) e hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EE. UU.). Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico.

### 4.2.2. Preparación de la película

Se prepararon suspensiones filmógenas de almidón (AP) y de almidón con ácido salicílico (AS-AP) siguiendo el protocolo descrito en la Sección 3.2.2 del Capítulo 3. Para la fabricación de las películas, se vertieron 50 g de cada suspensión sobre cajas de Petri y se secaron en una estufa con aire forzado a 50 °C hasta alcanzar un peso constante. Posteriormente, se acondicionaron las películas secas en desecadores con solución sobresaturada de bromuro de sodio (humedad relativa  $\approx 57\%$ ), durante 15 días a 25 °C. Se determinó el espesor de las películas empleando un calibre digital electrónico. En los ensayos de biodegradación bajo condiciones de compostaje doméstico, se cortaron las películas en pizzas de aproximadamente 2 cm  $\times$  2 cm y se acondicionaron a 28 °C y 50 % de humedad relativa, de acuerdo con la norma AS 5810-10 (2010).

Las películas elaboradas a partir de la suspensión AP se denominaron “TPS”, mientras que las obtenidas a partir de las mezclas AS-AP se denominaron “AS-TPS”.

### 4.2.3. Caracterización de las películas

Los análisis de morfología superficial por microscopía electrónica de barrido (SEM), estructura química por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), cristalinidad por difracción de rayos X (DRX), estabilidad térmica por análisis termogravimétrico (TGA), permeabilidad al vapor de agua (WVP), contenido de humedad, solubilidad en agua, transparencia, transmitancia a la luz UV y propiedades mecánicas se realizaron siguiendo los procedimientos detallados en la Sección 2.2. del Capítulo 2.

Para evaluar la topografía superficial, se empleó un microscopio de fuerza atómica FlexAFM-Nanosurf en modo de contacto-intermitente (tapping), empleando una sonda de silicio con constante de fuerza de 48 N/m y frecuencia de resonancia de 190 kHz. Se obtuvieron imágenes tridimensionales (3D) y se determinaron la altura máxima y la rugosidad promedio ( $R_a$ ) mediante el software

Gwyddion v2.61. El valor de Ra se calculó como el promedio de los valores absolutos de las alturas del perfil a lo largo de la superficie analizada.

#### 4.2.4. Ensayo de biodegradación bajo condiciones de compostaje doméstico

La evaluación de la biodegradación bajo condiciones de compostaje doméstico se realizó mediante un ensayo respirométrico utilizando un sistema OxiTop®-C (WTW, Alemania), que mide la disminución de presión en la fase gaseosa de un recipiente cerrado a temperatura constante, como indicador indirecto del consumo de oxígeno por actividad microbiana aeróbica. Para cada ensayo, se mezclaron 150 mg de muestra con 100 g de compost comercial en frascos de vidrio herméticos de 1 L. Se incluyeron controles negativos (sin muestra) y positivos (150 mg de celulosa microcristalina (MCC)). En cada frasco se introdujo un vaso de precipitado con 50 mL de NaOH 1.0 M para capturar el CO<sub>2</sub> generado. Los frascos (dos por sistema) se incubaron en oscuridad a 28 ± 0.5 °C durante 75 días, con registros de presión cada dos horas. Para evitar limitaciones en la actividad microbiana, se abrieron los frascos al alcanzar la presión mínima permitida (-100 hPa), y este procedimiento se consideró al momento de realizar la corrección de los cálculos

El carbono orgánico total (COT) de las muestras se determinó mediante un analizador LECO, y se utilizó para estimar la demanda teórica de CO<sub>2</sub> (ThCO<sub>2</sub>) según la Ecuación 4-1.

$$ThCO_2 = 44/12 \times m \times w_c \quad (4-1)$$

Donde  $m$  es la masa de la muestra (mg) y  $w_c$  al contenido de carbono, expresado como fracción de masa.

Con el valor de  $ThCO_2$  se calculó el porcentaje de biodegradación ( $D_t$ ) empleando la Ecuación 4-2.

$$D_t = (\sum mt - \sum m) \times 100 \div ThCO_2 \quad (4-2)$$

Donde  $\sum mt$  es la cantidad de CO<sub>2</sub> liberado por la muestra desde el inicio del ensayo hasta el tiempo  $t$  (mg), y  $\sum m$  corresponde a la cantidad de CO<sub>2</sub> liberado por el blanco en el mismo intervalo de tiempo. Tanto  $\sum mt$  como  $\sum m$  se calcularon a partir de las mediciones de la disminución de presión registradas en los frascos correspondientes a las muestras y a los blancos, respectivamente.

### **4.2.5. Evaluación de la ecotoxicidad**

Se evaluó la ecotoxicidad de los residuos de compost post-biodegradación conforme a la norma OECD 208 (2006). Se sembraron diez semillas de tomate en macetas que contenían una mezcla 1:1 de compost residual y turba comercial. Las macetas se mantuvieron a 25–30 °C, con riego frecuente durante 42 días. Se evaluaron la germinación y el crecimiento inicial de las plántulas durante un período de 21 días después de alcanzar el 50 % de germinación en el grupo control (compost del ensayo en blanco). Se monitorearon diariamente síntomas de fitotoxicidad y mortalidad, y se cuantificaron el número de semillas germinadas, el número máximo de hojas, la altura de las plantas, y el peso fresco y seco (tras secado a 63 °C hasta peso constante), comparando estos valores con los del tratamiento control.

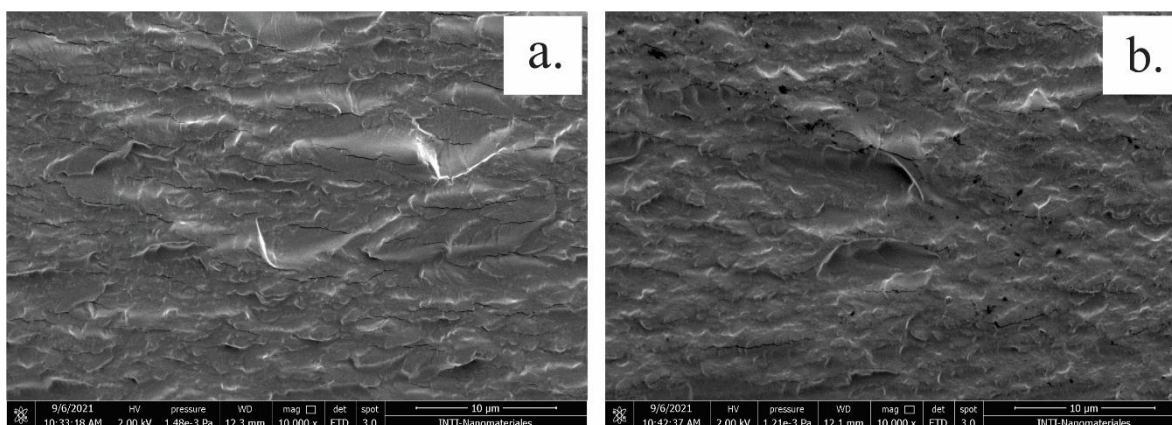
### **4.3. Análisis estadístico**

El tratamiento estadístico de los datos se realizó como se indica en la sección 2.3.

## 4.4. Resultados y discusión

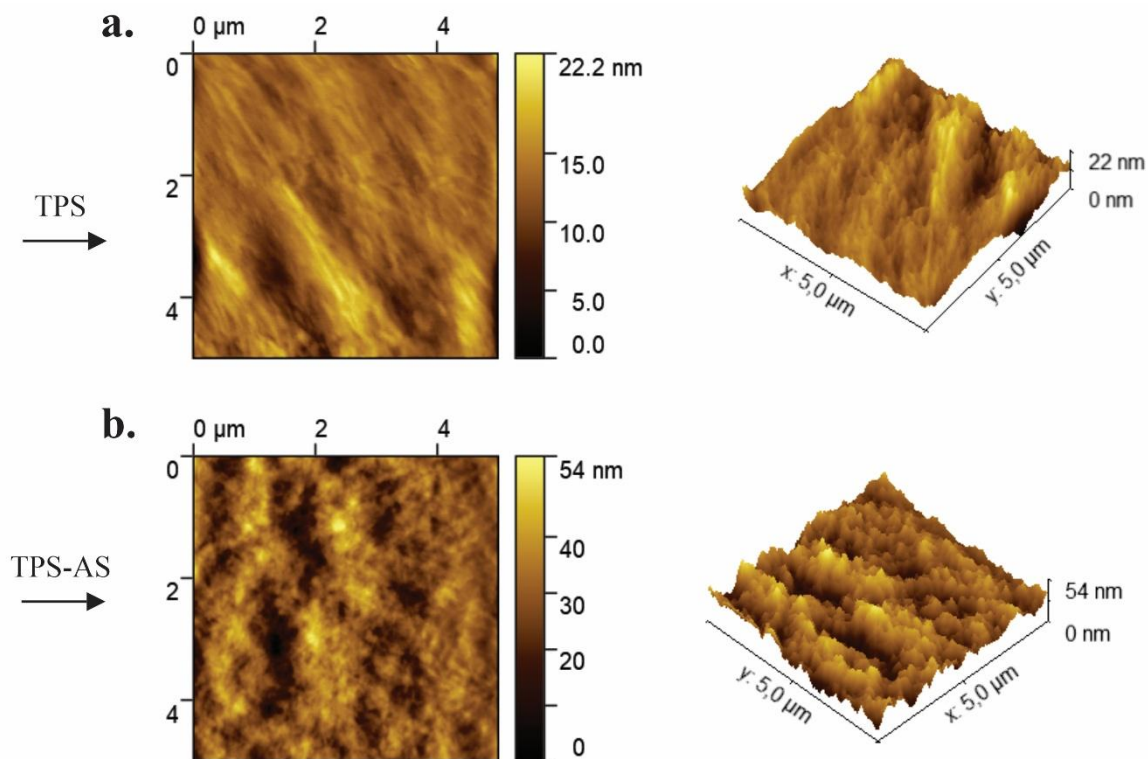
### 4.4.1. Análisis SEM y AFM

En la Figura 4-1 se muestran micrografías SEM de las superficies de criofractura de las películas de almidón termoplástico (TPS) y de almidón con ácido salicílico (TPS-AS). Ambas películas mostraron superficies rugosas, lo que indica la presencia de sistemas parcialmente miscibles, con una fase rica en glicerol y otra rica en almidón [9]. En comparación con las películas TPS, las muestras TPS-AS mostraron una mayor cantidad de irregularidades en la superficie, evidenciadas por la presencia de cavidades, poros y grietas. Estas irregularidades han sido asociadas con fenómenos como la separación de fases, la agregación de componentes y la existencia de interacciones intermoleculares intensas entre los constituyentes de la matriz polimérica [10].



**Figura 4-1.** Micrografías SEM de películas de almidón (a) y almidón con ácido salicílico (b).

Por otro lado, el análisis topográfico mediante AFM mostró que la rugosidad media de la superficie ( $R_a$ ) de las películas TPS-AS (5.031 nm) fue mayor que en las muestras de TPS (1.058 nm), lo que sugirió que la incorporación de ácido salicílico condujo a un aumento de las irregularidades superficiales en las películas (Figura 4-2). Este aumento en la rugosidad pudo ser debido a cambios en la estructura superficial de la película o interacciones entre el ácido salicílico y las moléculas de almidón de papa [10].

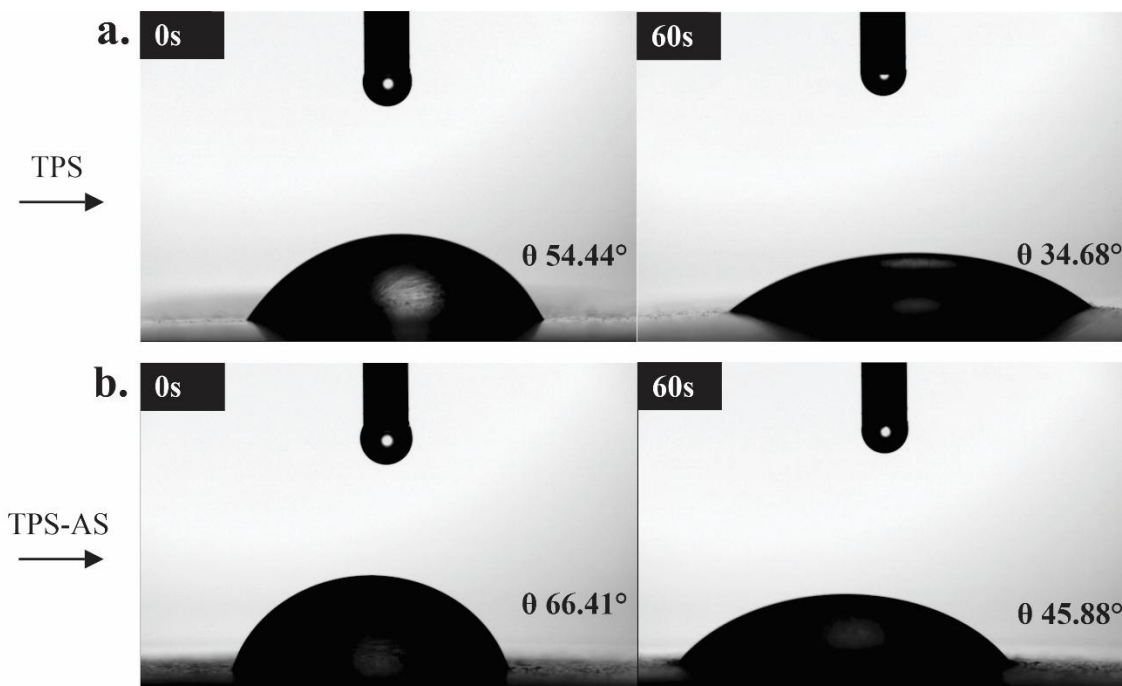


**Figura 4-2.** Micrografías AFM de películas de almidón (a) y almidón con ácido salicílico (b).

#### 4.4.2. Hidrofilicidad superficial

La Figura 4-3 muestra imágenes del ángulo de contacto ( $\theta$ ) formado por gotas de agua depositadas sobre la superficie de las películas de almidón (TPS) y de almidón con ácido salicílico (TPS-AS), al inicio y después de 60 s de contacto. Inicialmente, las películas TPS-AS mostraron ángulos de contacto más altos que las películas TPS, lo cual indica una menor hidrofilicidad superficial. Este comportamiento es coherente con los resultados obtenidos mediante AFM, que evidenciaron una mayor rugosidad superficial en las muestras TPS-AS. Estudios previos han informado que un aumento en la rugosidad puede reducir la humectabilidad del material [11].

Luego de 60 s de la deposición de la gota, se observó una disminución en el ángulo de contacto del 36 % para las películas TPS y del 30 % para las TPS-AS. La mayor rugosidad presente en estas últimas podría haber limitado la propagación completa de la gota sobre la superficie, favoreciendo la formación de bolsas de aire entre el líquido y el sustrato, lo que dificultaría una humectación uniforme [12].

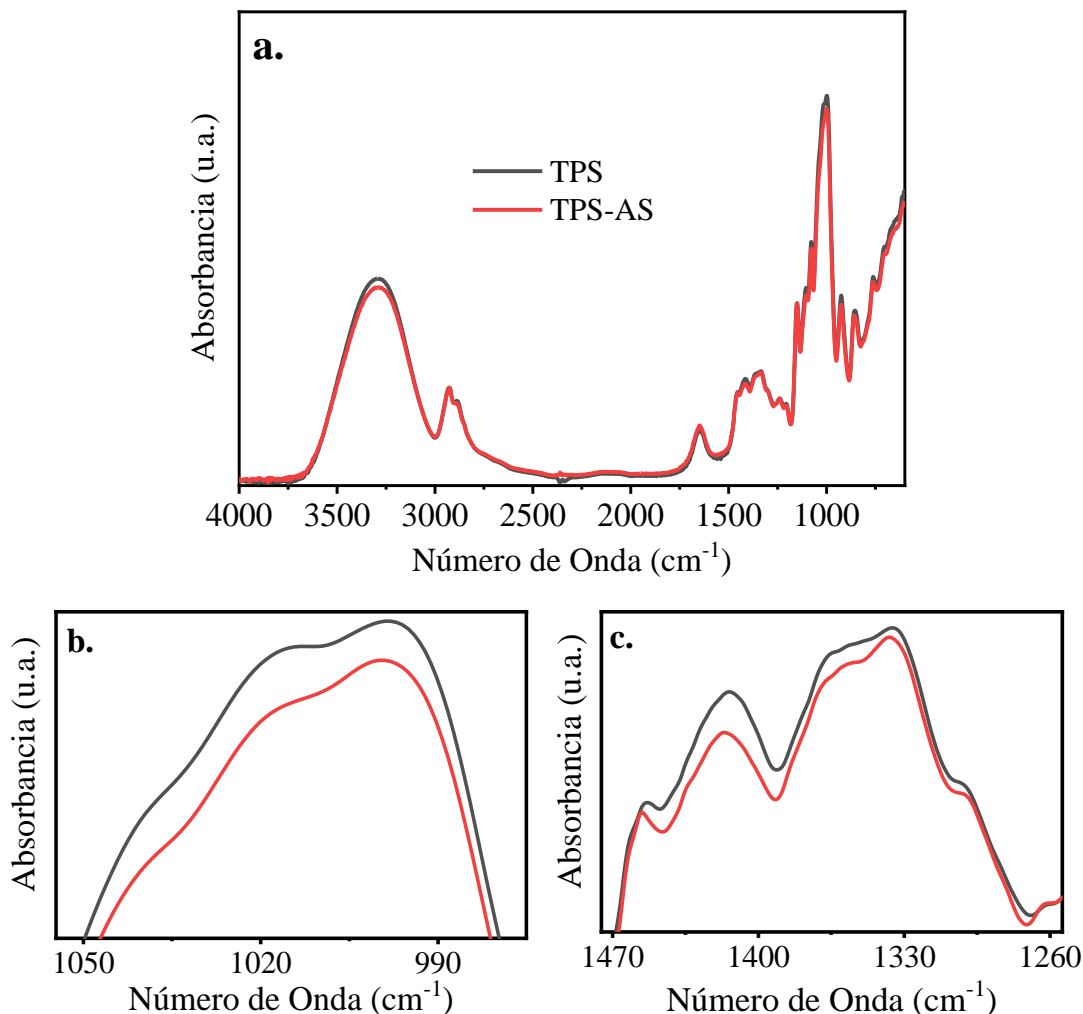


**Figura 4-3.** Imágenes del ángulo de contacto de gotas de agua sobre las películas, tomadas al inicio y luego de 60 s de contacto (error < 10 %): a) películas de almidón (TPS) (a) y películas de almidón con ácido salicílico (TPS-AS) (b).

### 4.4.3. Análisis FTIR y XRD

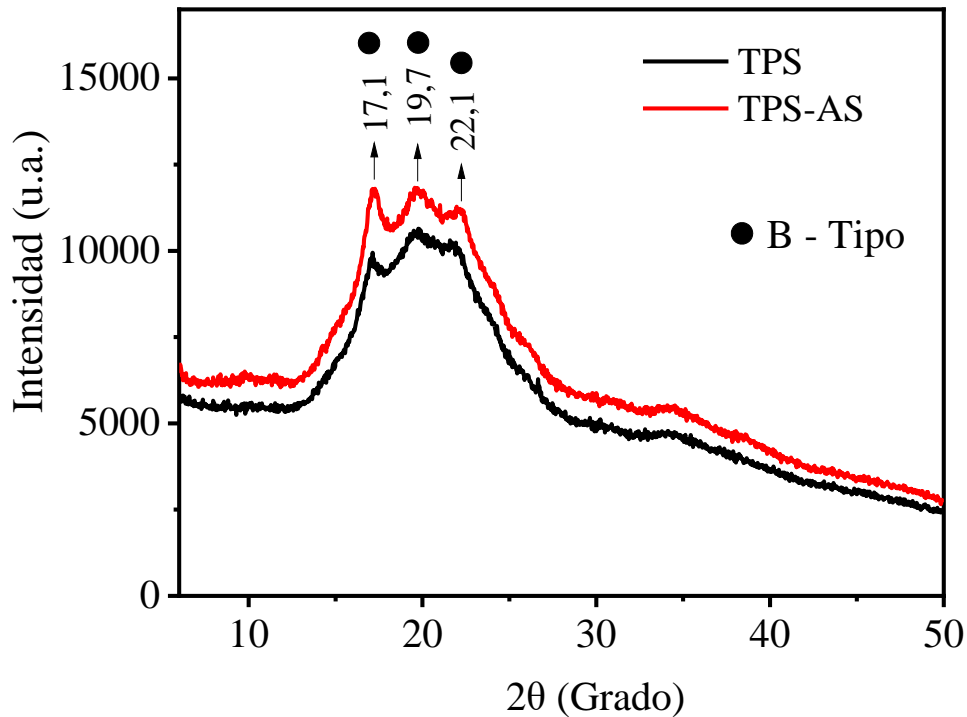
En la Figura 4-4 se muestran los espectros FTIR de las películas de TPS y TPS-AS. El espectro de las películas TPS mostró las bandas características del almidón, incluyendo una banda ancha en  $3300\text{ cm}^{-1}$  asociada al estiramiento de los grupos O–H, una banda en  $2928\text{ cm}^{-1}$  atribuida al estiramiento de enlaces C–H de los grupos alquilo, y una señal en  $1149\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de estiramiento de enlaces C–O y C–C (Figura 4-4a).

En las películas TPS-AS, se identificó una banda adicional en forma de hombro alrededor de  $1350\text{ cm}^{-1}$ , relacionada con la deformación simétrica de los enlaces C–H (Figura 4-4c) [13]. Asimismo, se observaron modificaciones en el espectro FTIR en la región comprendida entre  $1200\text{ cm}^{-1}$  y  $900\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4-4b). Al comparar las intensidades relativas de los picos en  $1022\text{ cm}^{-1}$  y  $998\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4-4b), se observó una disminución en la relación entre estos picos, lo que sugirió un aumento en la cristalinidad de las películas TPS-AS [14,15].



**Figura 4-4.** Espectros FTIR de las películas de almidón (TPS) y almidón con ácido salicílico (TPS-AS): espectro completo en la región de 4000 a 700  $\text{cm}^{-1}$  (a) ampliación de la región entre 1050  $\text{cm}^{-1}$  y 900  $\text{cm}^{-1}$  (b) y ampliación de la región entre 1470  $\text{cm}^{-1}$  y 1260  $\text{cm}^{-1}$  (c).

En la Figura 4-5 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las películas de almidón (TPS) y almidón con ácido salicílico (TPS-AS). Ambas muestras mostraron una estructura semicristalina, con los principales picos de difracción centrados en 17.1°, 19.7° y 22.1°, característicos de la estructura tipo B. Además, se observó que las películas TPS-AS presentaron un mayor grado de cristalinidad en comparación con las películas TPS (Tabla 4-1), lo que se evidencia en un aumento significativo en la intensidad del pico a 17.1°. Este incremento en la cristalinidad podría ser atribuido al efecto de hidrólisis inducido por el ácido salicílico durante la gelatinización del almidón. Estudios previos han reportado que la hidrólisis ácida comienza en las regiones amorfas del almidón, lo que favorece la reorganización molecular y, por tanto, un aumento en la fracción cristalina del material [16].



**Figura 4-5.** Patrones de difracción de rayos X de las películas de almidón (TPS) y almidón con ácido salicílico (TPS-AS).

#### 4.4.4. Contenido de humedad, solubilidad en agua, permeabilidad al vapor de agua y transparencia

El contenido de humedad y la solubilidad en agua de las películas no se vieron afectados por la adición de ácido salicílico, obteniéndose resultados similares para ambas muestras a los reportados en la literatura para distintas películas de TPS (Tabla 4-1) [17]. Sin embargo, las películas TPS-AS mostraron una reducción del 46 % en su permeabilidad al vapor de agua en comparación con las muestras de control (Tabla 4-1). Este comportamiento es consistente con el aumento observado en la cristalinidad de las películas TPS-AS, lo que probablemente llevó a la formación de un camino más tortuoso que dificultó el movimiento de las moléculas de agua, resultando en una menor permeabilidad al vapor de agua [18].

En cuanto a la transparencia, no se observaron diferencias significativas entre ambas formulaciones (Tabla 4-1).

**Tabla 4-1.** Propiedades fisicoquímicas de las películas de almidón (TPS) y almidón con ácido salicílico (TPS-AS).

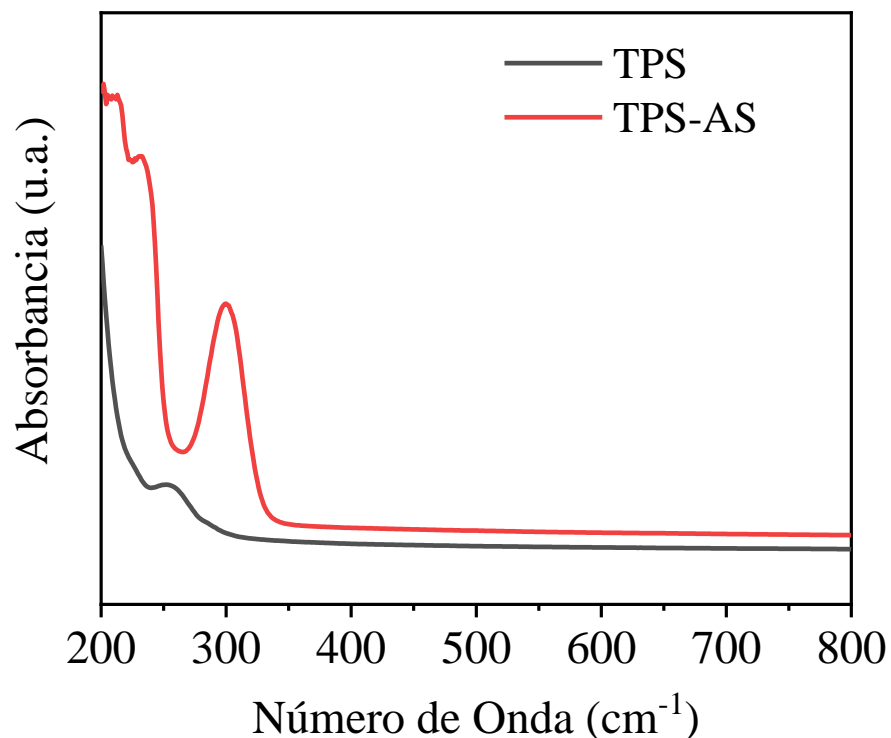
Muestra	Espesor (mm)	Contenido de humedad (%)	Solubilidad en agua (%)	WVP ( $\times 10^{-10}$ g Pa <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> )	Transparencia	Grado de cristalinidad (%)
TPS	0.247±0.018 <sup>a</sup>	21.95± 0.3 <sup>a</sup>	20.98 ± 0.92 <sup>a</sup>	12.3±0.15 <sup>a</sup>	7.54± 0.15 <sup>a</sup>	3.58±0.17 <sup>a</sup>
TPS-AS	0.244 ±0.012 <sup>a</sup>	20.59± 0.6 <sup>b</sup>	19.98 ± 0.22 <sup>a</sup>	6.65 ±0.22 <sup>b</sup>	7.23± 0.23 <sup>a</sup>	6.59±0.55 <sup>b</sup>

*Las diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0.05$ ) se indican con letras diferentes en la misma columna*

#### 4.4.5. Propiedades de barrera a la luz ultravioleta

En la Figura 4-6 se muestran los Espectros UV-Vis de las películas de almidón (TPS) y de almidón con ácido salicílico (TPS-AS). La radiación ultravioleta tipo C (UV-C; 200–280 nm) y tipo B (UV-B; 280–315 nm) constituyen componentes relevantes de la luz solar, conocidos por su capacidad para inducir reacciones fotoquímicas [19,20]. La incorporación de ácido salicílico en la matriz de almidón incrementó la absorbancia en la región UV-C, lo que sugiere una mejora en la capacidad de bloqueo frente a esta radiación. Adicionalmente, se observó la aparición de una banda de absorción característica del ácido salicílico en la región UV-B [21], lo que aporta una protección adicional en dicha región. Estos resultados sugieren que la incorporación de ácido salicílico mejoró las propiedades de barrera UV-C en las películas de TPS, aumentando su capacidad de absorber la radiación UV en las regiones UV-B y UV-C.

La capacidad de las películas para bloquear la radiación ultravioleta es una propiedad importante en materiales de envasado de alimentos, ya que la exposición a la luz UV puede desencadenar reacciones de fotooxidación que conducen al deterioro de los alimentos, alteraciones sensoriales (como cambios de color) y pérdida de compuestos nutricionales sensibles. Además, la radiación UV puede promover el desarrollo de microorganismos patógenos, lo que compromete la calidad e inocuidad del alimento durante el almacenamiento y la distribución [19,20].

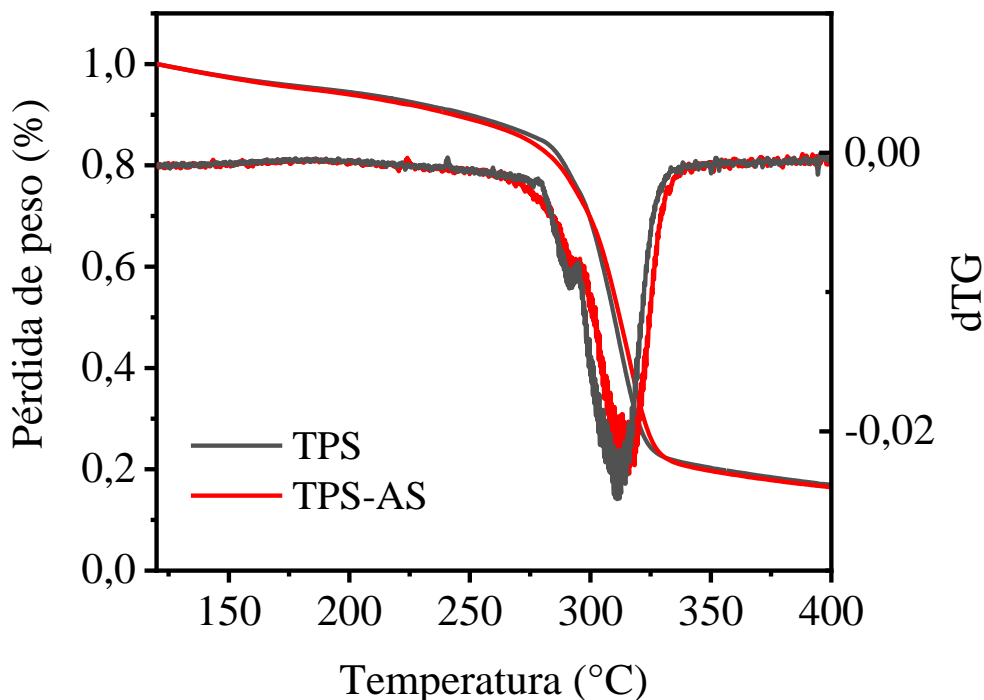


**Figura 4-6.** Espectros UV-Vis de las películas de almidón (TPS) y almidón con ácido salicílico (TPS-AS).

#### 4.4.6. Análisis termogravimétrico

En la Figura 4-7 se muestran las curvas de análisis termogravimétrico (TGA) y su derivada (dTG) de las películas de almidón (TPS) y de almidón con ácido salicílico (TPS-AS). El comportamiento de descomposición térmica observado en ambas muestras siguió el patrón típico previamente reportado en la literatura para películas de almidón plastificadas con glicerol [22].

En el caso de las películas TPS-AS, el evento de pérdida de masa asociado a la descomposición de la fase rica en almidón (285-345 °C), ocurrió a temperaturas ligeramente más altas en comparación con las películas TPS (Figura 4-7), lo que podría estar relacionado con los cambios en la cristalinidad de las películas previamente descritos. A temperaturas superiores a 350 °C, ambas muestras presentaron cantidades similares de residuo carbonoso.



**Figura 4-7.** Curvas de análisis termogravimétrico (TGA) y su derivada (dTG) de las películas de almidón (TPS) y de almidón con ácido salicílico (TPS-AS).

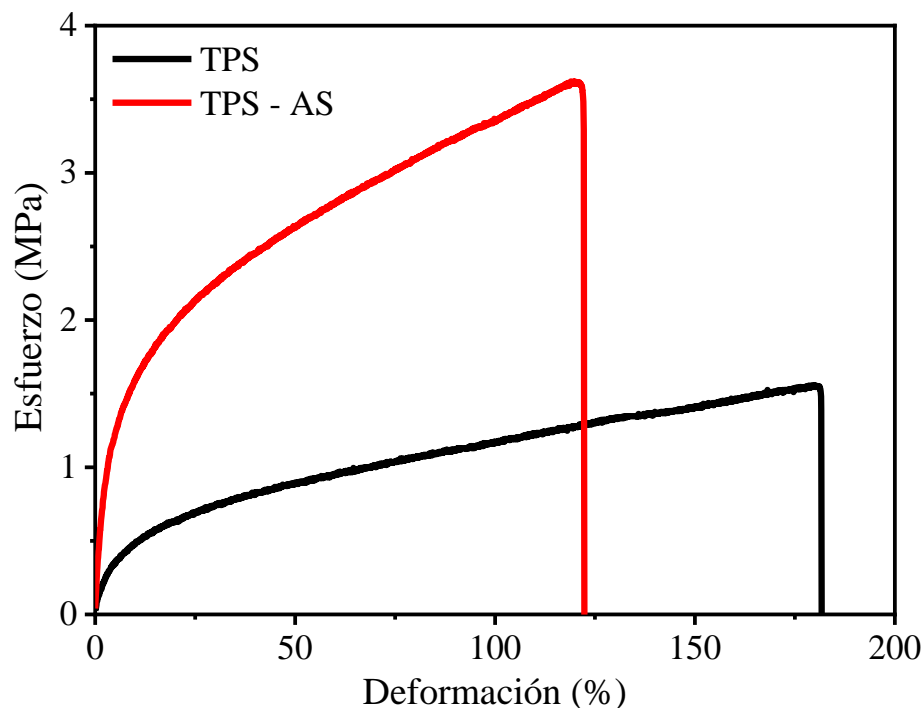
#### 4.4.7. Propiedades mecánicas

En la Figura 4-8 se muestran las curvas esfuerzo-deformación de las películas TPS y TPS-AS, mientras que en la Tabla 4-2 se presentan los parámetros obtenidos a partir de los ensayos de tracción.

La incorporación de ácido salicílico en la matriz de almidón causó mejoras significativas en las propiedades mecánicas de las películas. Las películas TPS-AS mostraron un incremento de 2.3 veces en el esfuerzo a la rotura y de 3.8 veces en el módulo de Young, en comparación con las muestras TPS. Además, ambas muestras mostraron valores de deformación a la rotura superiores al 120 %.

Varios estudios han reportado que las propiedades fisicoquímicas de las películas a base de almidón están influenciadas por la cristalinidad, la cual es resultado de la formación de dominios cristalinos en la matriz de almidón [23,24] como se discutió previamente, la adición de ácido salicílico promueve una hidrólisis selectiva de las regiones amorfas del almidón, lo que favorece el aumento de la fracción

cristalina. Este aumento podría explicar el refuerzo observado en las propiedades mecánicas, particularmente en el esfuerzo a la rotura y el módulo de Young.



**Figura 4-8.** Curvas esfuerzo-deformación representativas de las películas de almidón (TPS) y de almidón con ácido salicílico (TPS-AS).

**Tabla 4-2.** Módulo de Young, esfuerzo y deformación a la rotura de las películas de almidón (TPS) y de almidón con ácido salicílico (TPS-AS).

Muestra	Módulo Young's (MPa)	Esfuerzo a la rotura (MPa)	Deformación a la rotura (%)
TPS	8.7 ± 1.2 <sup>a</sup>	1.56 ± 0.02 <sup>a</sup>	181.6 ± 6.3 <sup>a</sup>
TPS-AS	33.3 ± 0.5 <sup>b</sup>	3.62 ± 0.15 <sup>b</sup>	122.3 ± 5.8 <sup>b</sup>

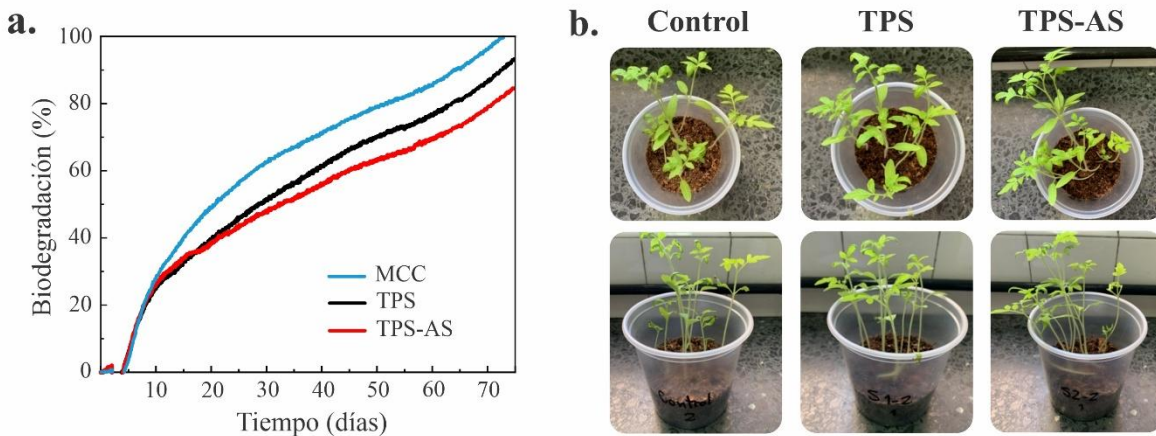
Las diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0.05$ ) se indican con letras diferentes en la misma columna

### 4.4.8. Biodegradación

En la Figura 4-9a se muestra la evolución del porcentaje medio de biodegradación bajo condiciones de compostaje doméstico para las películas de almidón (TPS), almidón con ácido salicílico (TPS-AS) y el material de referencia (celulosa microcristalina, MCC). Luego de una fase de latencia de 5 días, ambas formulaciones de almidón exhibieron una cinética de biodegradación similar durante los primeros 22 días del ensayo. A partir de este punto, la tasa de biodegradación de las películas TPS-AS fue ligeramente inferior a la de las películas TPS, alcanzando al final del periodo experimental valores del 85 % y 93 %, respectivamente. Esta diferencia podría atribuirse a las propiedades antimicrobianas del ácido salicílico, las cuales habrían limitado parcialmente la actividad de algunos microorganismos involucrados en el proceso de biodegradación [8].

Se evaluaron los posibles efectos ecotóxicos de los residuos generados durante la biodegradación mediante pruebas de germinación y crecimiento temprano en plantas de tomate (Figura 4-9b). Las plantas no presentaron signos visibles de fitotoxicidad. Además, el porcentaje de germinación fue comparable al del tratamiento control (compost residual de los blancos), con un promedio de 9.25 a 9.5 plántulas germinadas por maceta (de un total de 10 semillas).

Asimismo, no se observaron diferencias significativas entre el control y los tratamientos en cuanto al número máximo de hojas por planta, altura, ni en los valores de peso fresco y seco de las plántulas evaluadas.



**Figura 4-9.** Porcentaje de biodegradación de las películas de TPS y TPS-AS bajo condiciones de compostaje doméstico (incluye material de referencia: celulosa microcristalina, MCC) (a) e imágenes representativas de las plántulas obtenidas durante el ensayo de ecotoxicidad (b).

En conjunto, los resultados sugirieron que la presencia del ácido salicílico prolongó ligeramente la permanencia del material en condiciones de compostaje doméstico, sin generar efectos fitotóxicos. Por tanto, los residuos derivados de la biodegradación de las películas podrían considerarse ambientalmente seguros.

## 4.5. Conclusiones

En este capítulo se desarrollaron películas biodegradables a base de almidón de papa mediante la técnica de casting, incorporando ácido salicílico (AS) como compuesto activo. Los resultados demostraron que la incorporación de AS incrementó significativamente la cristalinidad de las películas, lo cual se reflejó en una mejora sustancial de sus propiedades mecánicas, con aumentos en el esfuerzo a la rotura y el módulo de Young.

La mayor cristalinidad también contribuyó a una reducción del 46 % en la permeabilidad al vapor de agua, probablemente debido a la formación de una estructura más compacta que dificulta la difusión de moléculas de agua. Asimismo, las películas TPS-AS mostraron una mejora en la protección frente a la radiación ultravioleta, especialmente en las regiones UV-B y UV-C, sin afectar la transparencia del material.

En cuanto a la biodegradación, aunque las películas TPS-AS presentaron una degradación ligeramente inferior a las TPS, cumplieron con los tiempos establecidos para compostaje doméstico. Además, los ensayos de ecotoxicidad confirmaron que los residuos generados no causaron efectos negativos sobre la germinación ni el crecimiento de plantas de tomate, respaldando así su viabilidad ambiental como material para envases activos biodegradables.

## Referencias

- [1] García-Guzmán L, Cabrera-Barjas G, Soria-Hernández CG, Castaño J, Guadarrama-Lezama AY, Rodríguez Llamazares S. Progress in Starch-Based Materials for Food Packaging Applications. *Polysaccharides* 2022;3:136–77. <https://doi.org/10.3390/polysaccharides3010007>.
- [2] Ribba L, Garcia NL, D’Accorso N, Goyanes S. Disadvantages of Starch-Based Materials, Feasible Alternatives in Order to Overcome These Limitations. *Starch-Based Materials in Food Packaging: Processing, Characterization and Applications* 2017:37–76. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809439-6.00003-0>.
- [3] Liu D, Zhao P, Chen J, Yan Y, Wu Z. Recent Advances and Applications in Starch for Intelligent Active Food Packaging: A Review. *Foods* 2022;11:2879. <https://doi.org/10.3390/foods11182879>.
- [4] Pan J, Li C, Liu J, Jiao Z, Zhang Q, Lv Z, et al. Polysaccharide-Based Packaging Coatings and Films with Phenolic Compounds in Preservation of Fruits and Vegetables—A Review. *Foods* 2024;13. <https://doi.org/10.3390/foods13233896>.
- [5] Soleimani Aghdam M, Asghari M, Babalar M, Askari Sarcheshmeh MA. Impact of salicylic acid on postharvest physiology of fruits and vegetables. *Eco-Friendly Technology for Postharvest Produce Quality* 2016:243–68. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804313-4.00008-6>.
- [6] González-Villagra J, Chichual C, Jorquera-Fontena E, Falchetto-Gomes P, Nunes-Nesi A, Reyes-Díaz M. Salicylic Acid Improves Yield, Fruit Quality, and Post-Harvest Storage in Sweet Cherry (*Prunus avium* L.) cv. Lapins Subjected to Late-Deficit Irrigation. *Horticulturae* 2024;10:707. <https://doi.org/10.3390/horticulturae10070707>.
- [7] Molamohammadi H, Pakkish Z, Akhavan H-R, Saffari VR. Effect of Salicylic Acid Incorporated Chitosan Coating on Shelf Life Extension of Fresh In-Hull Pistachio Fruit. *Food Bioproc Tech* 2020;13:121–31. <https://doi.org/10.1007/s11947-019-02383-y>.
- [8] Fang Y, Fu J, Tao C, Liu P, Cui B. Mechanical properties and antibacterial activities of novel starch-based composite films incorporated with salicylic acid. *Int J Biol Macromol* 2020;155:1350–8. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2019.11.110>.

- [9] López-Córdoba A, Estevez-Areco S, Goyanes S. Potato starch-based biocomposites with enhanced thermal, mechanical and barrier properties comprising water-resistant electrospun poly (vinyl alcohol) fibers and yerba mate extract. *Carbohydr Polym* 2019;215:377–87. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2019.03.105>.
- [10] Chang PR, Huang J, Huang Q, Anderson DP. Morphological and Thermal Investigations of Starch-Based Nanocomposites. *Biopolymer Nanocomposites*, Wiley; 2013, p. 227–60. <https://doi.org/10.1002/9781118609958.ch11>.
- [11] Farajpour R, Emam Djomeh Z, Moeini S, Tavakolipour H, Safayan S. Structural and physico-mechanical properties of potato starch-olive oil edible films reinforced with zein nanoparticles. *Int J Biol Macromol* 2020;149:941–50. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.175>.
- [12] Wu H, Lei Y, Lu J, Zhu R, Xiao D, Jiao C, et al. Effect of citric acid induced crosslinking on the structure and properties of potato starch/chitosan composite films. *Food Hydrocoll* 2019;97:105208. <https://doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2019.105208>.
- [13] Delval F, Crini G, Bertini S, Morin-Crini N, Badot P-M, Vebrel J, et al. Characterization of crosslinked starch materials with spectroscopic techniques. *J Appl Polym Sci* 2004;93:2650–63. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.20851>.
- [14] Estevez-Areco S, Guz L, Famá L, Candal R, Goyanes S. Bioactive starch nanocomposite films with antioxidant activity and enhanced mechanical properties obtained by extrusion followed by thermo-compression. *Food Hydrocoll* 2019;96:518–28. <https://doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2019.05.054>.
- [15] García NL, Famá L, Dufresne A, Aranguren M, Goyanes S. A comparison between the physico-chemical properties of tuber and cereal starches. *Food Research International* 2009;42:976–82. <https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2009.05.004>.
- [16] Li C, Hu Y. Effects of acid hydrolysis on the evolution of starch fine molecular structures and gelatinization properties. *Food Chem* 2021;353:129449. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2021.129449>.
- [17] Estevez-Areco S, Macchi C, Guz L, Goyanes S, Somoza A. Evolution of the free volume during water desorption in thermoplastic starch/citric acid films: In situ positron annihilation studies. *Carbohydr Polym* 2023;310:120739. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2023.120739>.

- [18] Zhang J, Zou F, Tao H, Gao W, Guo L, Cui B, et al. Effects of different sources of cellulose on mechanical and barrier properties of thermoplastic sweet potato starch films. *Ind Crops Prod* 2023;194:116358. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2023.116358>.
- [19] Pan F, Chen L, Jiang Y, Xiong L, Min L, Xie J, et al. Bio-based UV protective films prepared with polylactic acid (PLA) and Phoebe zhennan extractives. *Int J Biol Macromol* 2018;119:582–7. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2018.07.189>.
- [20] Patil AS, Waghmare RD, Pawar SP, Salunkhe ST, Kolekar GB, Sohn D, et al. Photophysical insights of highly transparent, flexible and re-emissive PVA @ WTR-CDs composite thin films: A next generation food packaging material for UV blocking applications. *J Photochem Photobiol A Chem* 2020;400:112647. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2020.112647>.
- [21] Yan YD, Sung JH, Lee DW, Kim JS, Jeon EM, Kim DD, et al. Evaluation of physicochemical properties, skin permeation and accumulation profiles of salicylic acid amide prodrugs as sunscreen agent. *Int J Pharm* 2011;419:154–60. <https://doi.org/10.1016/J.IJPHARM.2011.07.043>.
- [22] García NL, Ribba L, Dufresne A, Aranguren M, Goyanes S. Effect of glycerol on the morphology of nanocomposites made from thermoplastic starch and starch nanocrystals. *Carbohydr Polym* 2011;84:203–10. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2010.11.024>.
- [23] Pech-Cohuo SC, Dzul-Cervantes MA de A, Pérez-Pacheco E, Rosado JAC, Chim-Chi YA, Ríos-Soberanis CR, et al. Effect of clays incorporation on properties of thermoplastic starch/clay composite bio-based polymer blends. *Sci Rep* 2024;14:19669. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-69092-1>.
- [24] Domene-López D, García-Quesada JC, Martín-Gullón I, Montalbán MG. Influence of Starch Composition and Molecular Weight on Physicochemical Properties of Biodegradable Films. *Polymers (Basel)* 2019;11:1084. <https://doi.org/10.3390/polym11071084>.

# Capítulo 5 - Obtención de películas de almidón por técnicas industriales: extrusión seguida de termocompresión de los pellets

## Resumen

El procesamiento de almidones de distintas fuentes botánicas mediante tecnologías industriales como la extrusión y la termocompresión amplía su potencial de transferencia a la industria. En este capítulo se desarrollaron y caracterizaron películas biodegradables de almidón obtenidas mediante dichos procesos, empleando almidones de cuatro fuentes botánicas: papa, mandioca, arveja y poroto.

Se identificaron condiciones de extrusión para cada formulación, estableciendo un perfil de temperatura de 90–135 °C, velocidad de tornillo de 80 rpm y caudal de 12 g min<sup>-1</sup>, lo que permitió obtener filamentos continuos y pellets homogéneos.

Las películas elaboradas con almidón de papa y mandioca mostraron superficies homogéneas, mientras que las de almidón de arveja y poroto presentaron heterogeneidad superficial y presencia de gránulos de almidón no gelatinizados. El espesor se mantuvo entre 0.338 y 0.358 mm, sin diferencias significativas por fuente botánica, mientras los valores máximos y mínimos de transparencia se obtuvieron para las películas de papa y arveja, respectivamente. Los espectros FTIR mostraron las señales características del almidón ( $\approx 3300$ , 2928 y 1200–900 cm<sup>-1</sup>), confirmando la ausencia de degradación química. En cuanto a la hidrofiliidad superficial, las películas de almidón de papa mostraron el mayor ángulo de contacto (menor afinidad por el agua) y las de almidón de mandioca el menor (mayor hidrofiliidad).

Entre los almidones evaluados, el almidón de papa presentó la mejor procesabilidad mediante extrusión seguida de termocompresión, dando lugar a películas biodegradables con propiedades funcionales adecuadas para aplicaciones de envasado de alimentos.

**Palabras clave:** Almidón termoplástico; Extrusión; Fuentes botánicas; Películas biodegradables; Termocompresión

## **5.1. Introducción**

El procesamiento mediante tecnologías industriales como la extrusión y la termocompresión constituye una estrategia eficaz para escalar la producción de materiales biodegradables a base de almidón hacia aplicaciones reales, especialmente en el sector de envases. La extrusión, ampliamente utilizada en la industria de plásticos y alimentos, permite la gelatinización, plastificación y homogeneización del almidón en una sola operación continua, generando un material termoplástico en forma de filamentos o pellets [1–3]. Por su parte, la termocompresión ofrece una vía eficiente para conformar dichos pellets en láminas o películas, empleando calor y presión controlados para consolidar la matriz polimérica sin el uso de solventes [4–6].

La combinación secuencial de ambas técnicas aporta ventajas significativas en comparación con métodos de laboratorio como el casting, ya que permite procesar grandes volúmenes, reducir tiempos de producción, mejorar la uniformidad del material y utilizar equipos disponibles en líneas industriales ya existentes [7,8]. Además, la etapa intermedia de pelletización incrementa la versatilidad del producto, facilita su almacenamiento y transporte, y optimiza la humedad antes del conformado final, favoreciendo la estabilidad dimensional y el rendimiento del procesado.

Si bien las propiedades finales del material dependen en gran medida del origen botánico del almidón, su comportamiento durante estas etapas de procesado industrial es igualmente determinante para definir su viabilidad técnica y económica a gran escala. La extrusión y la termocompresión no solo deben garantizar la integridad química del almidón termoplástico (TPS), sino también permitir la obtención de películas con características funcionales (e.g., mecánicas, ópticas y de barrera) compatibles con las exigencias de envasado de alimentos.

En este capítulo se presenta el desarrollo y caracterización de películas biodegradables de almidón obtenidas mediante extrusión y posterior termocompresión de pellets, empleando almidones de papa, mandioca, arveja y poroto. Se establecen las condiciones de procesado que permiten obtener un material homogéneo y estable, y se analizan las diferencias en morfología superficial, transparencia, hidrofiliidad y estructura química, con el fin de identificar las combinaciones materia prima–proceso más adecuadas para su aplicación industrial.

## 5.2. Materiales y métodos

### 5.2.1. Materiales

Se emplearon almidón de mandioca (humedad <15%, amilosa 18%) (CAISA, Misiones, Argentina), almidón de papa (contenido de humedad <19% p/p en base seca, amilosa  $20.4 \pm 0.6\%$ ) (Xantana food, Buenos Aires, Argentina), almidón de arveja (contenido de humedad <12% p/p en base seca), almidón de poroto (contenido de humedad <12% p/p en base seca) (Mercado local, Buenos Aires, Argentina), sorbitol al 70% de grado industrial (Mapal, Buenos Aires, Argentina), glicerol (Droquimar, Buenos Aires, Argentina), ácido cítrico anhidro (AC) (Stanton, Buenos Aires, Argentina) y monostearato de glicerilo (MSG) (Droquimar, Buenos Aires, Argentina).

### 5.2.2. Extrusión de almidón de diferentes fuentes botánicas

Los materiales se prepararon siguiendo las proporciones y componentes detallados en la Tabla 5-1, expresados como porcentajes en peso relativos al contenido de almidón. Se emplearon agua destilada, glicerol y sorbitol como plastificantes, mientras que el AC y MSG se usaron como agentes compatibilizantes.

La selección final de las formulaciones se determinó a partir de ensayos preliminares que evaluaron la procesabilidad de cada mezcla y su capacidad para generar filamentos homogéneos y continuos en la extrusora, priorizando la estabilidad del material durante el procesado y la calidad del filamento obtenido.

**Tabla 5-1.** Nomenclatura y composición de los dos materiales desarrollados.

<b>Película</b>	<b>Almidón (g)</b>	<b>AC (g)</b>	<b>Glicerol (g)</b>	<b>Sorbitol (g)</b>	<b>Agua (g)</b>	<b>MSG (g)</b>
<b>Papa</b>	100	5	15	15	20	1
<b>Mandioca</b>	100	2	25	18	20	1
<b>Arveja</b>	100	2	25	18	20	1
<b>Poroto</b>	100	2	25	18	20	1

Inicialmente, todos los componentes se combinaron usando un mezclador horizontal tipo Pulvex a 20 rpm durante 30 minutos. Este proceso se repitió tres veces para asegurar una buena homogeneización. La mezcla obtenida se tamizó usando una malla de 0.3 mm y posteriormente se almacenó en una bolsa hermética durante 24 horas, con el propósito de favorecer su estabilización [9].

El proceso de extrusión se realizó utilizando una extrusora de doble tornillo co-rotante (Nanjing Kerke Extrusion Equipment Co., Ltd., Jiangsu, China) equipada con un diámetro de tornillo de 16 mm y una relación longitud/diámetro (L/D) de 40:1. El equipo contaba con diez zonas de calentamiento controladas individualmente y una boquilla de 3 mm para la formación de filamentos. El perfil de temperatura se ajustó en un rango de 90 °C a 135 °C a lo largo del cilindro, y la velocidad del tornillo se mantuvo en 80 rpm con una tasa de alimentación de 12 g/min para optimizar las condiciones de procesamiento. Luego, se obtuvieron pellets, a través de la pelletización de los filamentos utilizando un pelletizador automático (Weinuo Technology Co., Ltd, Jiangsu, China).

Finalmente, se prepararon películas mediante moldeo por termo-compresión en una prensa hidráulica de fabricación propia (fabricada en el laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos de la FCEyN, UBA). Los pellets (~ 4 g) fueron colocados en la prensa entre dos láminas de teflón a una temperatura de 130 °C por 15 minutos. En ese momento se incrementó la presión hasta 50 kPa y manteniendo la presión constante se dejó enfriar hasta una temperatura de ~ 30 °C.

Las películas obtenidas se almacenaron a temperatura ambiente a 20 °C durante 15 días en un desecador conteniendo una solución saturada de bromuro de sodio (NaBr, HR=57%), previo a su caracterización.

### **5.2.3. Caracterización de las películas**

La caracterización mediante microscopía óptica, análisis de color, espesor, transparencia, mojabilidad superficial y estructura química por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se llevó a cabo siguiendo los procedimientos descritos en la Sección 2.2 del Capítulo 2.

### **5.2.4. Análisis estadístico**

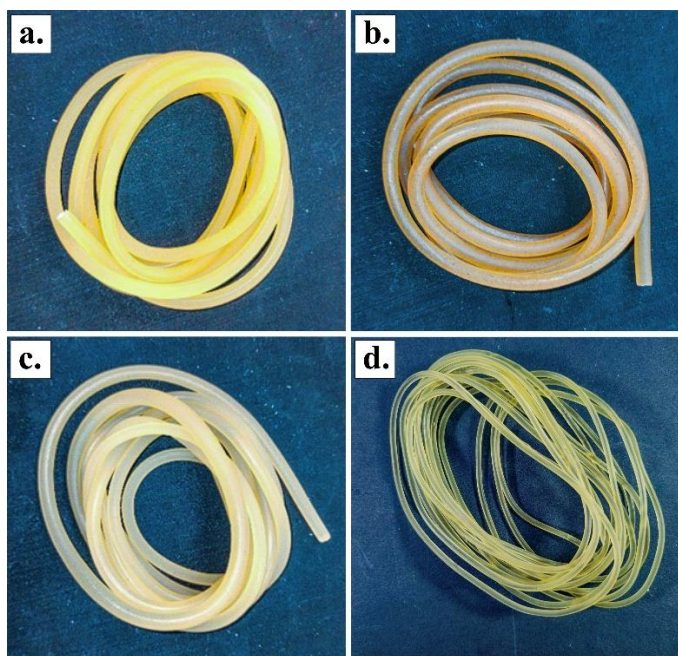
Se realizó el tratamiento estadístico como se indica en la sección 2.3. del Capítulo 2.

## 5.3. Resultados y discusión

### 5.3.1. Optimización y descripción del proceso de extrusión

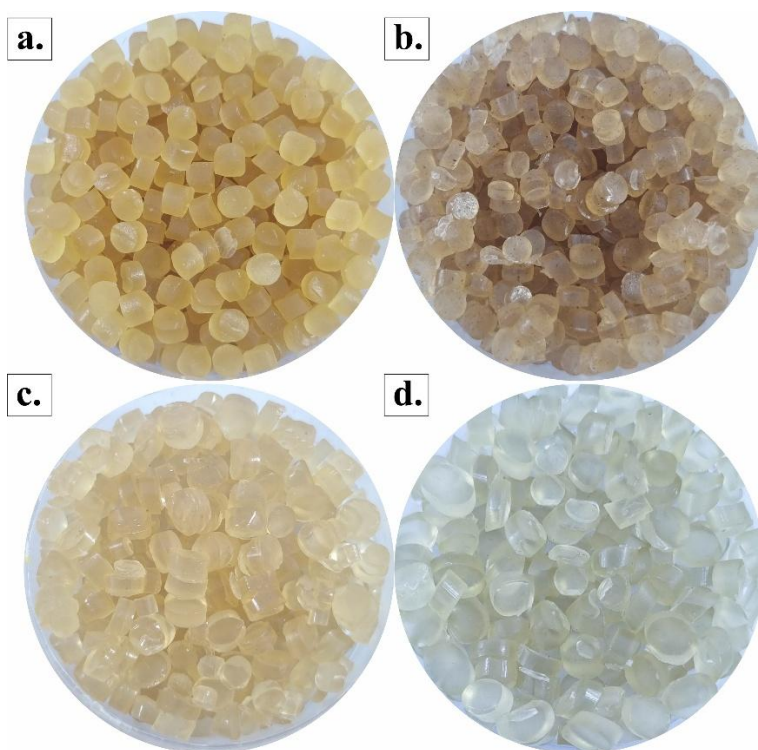
El análisis de las variables de procesado permitió identificar la ventana operativa óptima para la obtención de filamentos de almidón termoplástico (TPS) con propiedades físicas y dimensionales adecuadas. El barrido inicial de temperaturas (60–150 °C) y velocidades de tornillo (40–80 rpm) evidenció que valores inferiores a 100 °C no promovían la gelatinización completa, generando filamentos con gránulos residuales, mientras que temperaturas superiores a 145 °C, combinadas con bajas velocidades, incrementaban el tiempo de residencia y provocaban degradación térmica del material.

A partir de estos resultados se estableció un perfil térmico escalonado de 90–140 °C, velocidad de tornillo de 80 rpm y caudal de alimentación de 12 g min<sup>-1</sup>, condiciones que aseguraron una presión estable (~4 MPa) y la formación de filamentos continuos, con diámetro uniforme y ausencia de defectos visibles (Figura 5-1). El gradiente térmico aplicado, 90 °C en la zona de alimentación y 135 °C en la salida, favoreció simultáneamente la gelatinización y plastificación del almidón, minimizando la degradación térmica y la retrogradación superficial. Este comportamiento es consistente con lo reportado por González-Seligra y col. [10].



**Figura 5-1.** Filamentos obtenidos por extrusión a partir de distintas fuentes botánicas: arveja (a), poroto (b), mandioca (c) y papa (d).

La pelletización de los filamentos extruidos produjo un material granulado denso y homogéneo, con tamaño uniforme de aproximadamente 3–4 mm (Figura 5-2). Esta morfología, similar a la de pellets de otros materiales procesados a escala industrial, ha sido asociada con buenas propiedades de manipulación, dosificación y almacenamiento [11,12]. Así, el enfoque productivo “filamento → pellet → producto final” podría constituir una ruta viable para la integración del TPS en líneas industriales existentes, reduciendo tiempos y costos asociados a la adopción de materiales biobasados [13].



**Figura 5-2.** Pellets termoplásticos obtenidos a partir de distintas fuentes botánicas: arveja (a), poroto (b), mandioca (c) y papa (d).

### 5.3.2. Efecto de la extrusión en los parámetros de color de los almidones

La Tabla 5-2 muestra las coordenadas CIELab\* de los almidones nativos y de los pellets termoplásticos obtenidos a partir de las cuatro fuentes botánicas estudiadas. En todos los casos, la luminosidad ( $L^*$ ) disminuyó significativamente tras la extrusión. Este efecto fue más pronunciado en

los pellets de poroto (-38 %), mientras que arveja (-24 %), mandioca (-23 %) y papa (-21 %) presentaron reducciones de magnitud similar.

En el eje cromático  $a^*$ , los almidones de arveja y poroto, que inicialmente presentaban valores ligeramente negativos (matiz verdoso), pasaron a valores positivos tras el procesado, con un desplazamiento más intenso en poroto, lo que sugiere la formación de compuestos de tonalidad rojiza-marrón. Por el contrario, los de papa y mandioca conservaron valores negativos, manteniendo matices verdosos, aunque con menor intensidad que en el material nativo.

**Tabla 5-2.** Parámetros de color CIELab\* ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) de los almidones y los pellets termoplásticos elaborados a partir de distintas fuentes botánicas.

Fuente	Muestra	$L^*$	$a^*$	$b^*$
Arveja	Almidón	92.1 ± 0.69 <sup>a</sup>	-0.95 ± 0.31 <sup>b</sup>	-9.85 ± 0.75 <sup>d</sup>
	Pellets	69.81 ± 6.38 <sup>b</sup>	0.43 ± 2.28 <sup>b</sup>	30.68 ± 3.44 <sup>a</sup>
Poroto	Almidón	90.38 ± 0.58 <sup>a</sup>	-0.93 ± 0.30 <sup>b</sup>	-8.77 ± 0.21 <sup>d</sup>
	Pellets	56.03 ± 2.45 <sup>c</sup>	4.91 ± 0.44 <sup>a</sup>	14.04 ± 3.57 <sup>b</sup>
Mandioca	Almidón	95.91 ± 0.80 <sup>a</sup>	-3.42 ± 0.46 <sup>c</sup>	-5.18 ± 0.68 <sup>d</sup>
	Pellets	74.23 ± 1.89 <sup>b</sup>	-0.66 ± 0.97 <sup>b</sup>	19.62 ± 3.81 <sup>b</sup>
Papa	Almidón	97.37 ± 0.51 <sup>a</sup>	-6.11 ± 0.18 <sup>d</sup>	-3.19 ± 0.48 <sup>c</sup>
	Pellets	76.77 ± 2.12 <sup>b</sup>	-5.35 ± 0.28 <sup>c</sup>	2.88 ± 1.15 <sup>c</sup>

Letras diferentes en la misma columna indican diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0.05$ ).

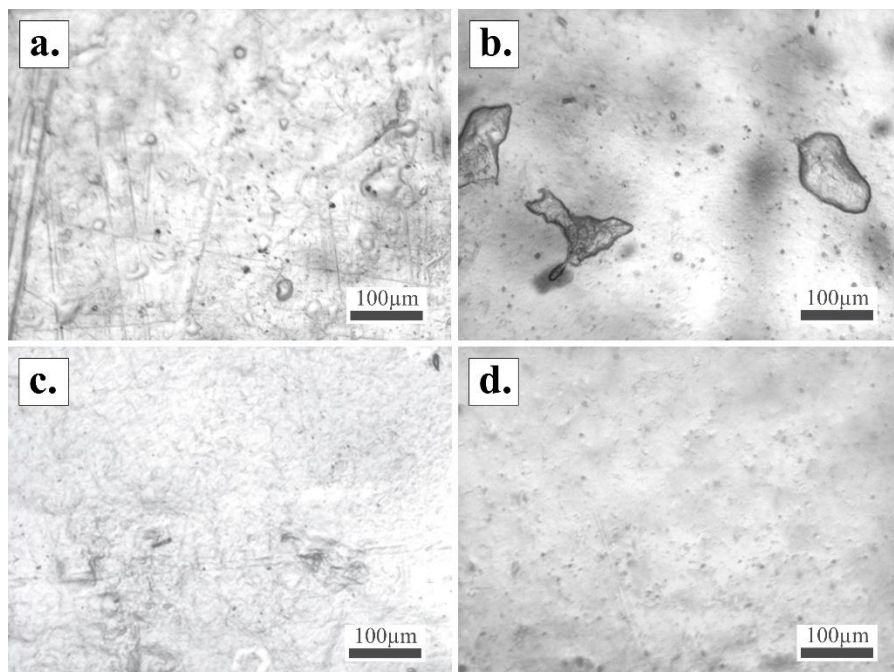
En cuanto a  $b^*$ , todos los pellets mostraron incrementos hacia valores positivos, reflejando amarilleamiento. En el caso de arveja y poroto, este efecto pudo ser debido a reacciones de Maillard favorecidas por la presencia de proteínas y aminoácidos residuales. En los pellets de papa y

mandioca, el cambio de color pudo ser debido principalmente a caramelización de azúcares, oxidación térmica y degradación parcial del almidón [14–17].

Estos resultados indican que la fuente botánica influye directamente en la estabilidad cromática durante el procesado, siendo los almidones de papa y mandioca los que mantienen tonalidades más claras y estables, lo que podría resultar ventajoso para aplicaciones donde la apariencia visual de la película final sea un criterio de calidad relevante.

### **5.3.3. Análisis de la morfología superficial de películas de almidón obtenidas a partir de diferentes fuentes botánicas**

La Figura 5-3 muestra las diferencias en la morfología superficial de las películas elaboradas con almidones de distintas fuentes botánicas. Las películas fabricadas con almidón de mandioca (Figura 5-3c) y de papa (Figura 5-3d) presentaron superficies homogéneas y continuas, mientras que aquellas obtenidas a partir de almidón de arveja (Figura 5-3a) y poroto (Figura 5-3b) presentaron superficies heterogéneas, con la presencia de gránulos no gelatinizados, lo que sugiere una menor integración de los componentes en la matriz polimérica. Estas diferencias morfológicas pueden atribuirse principalmente a la composición química de los almidones utilizados. El almidón de mandioca y el de papa se caracterizan por un bajo contenido de amilosa (18–21 %) y una elevada proporción de amilopectina (79–82 %) [18–21], lo cual favorece el proceso de gelatinización y promueve la formación de matrices continuas durante la elaboración de las películas. Se ha reportado que la proporción entre amilosa y amilopectina influye significativamente en la obtención de películas homogéneas, afectando sus propiedades mecánicas y ópticas. Adicionalmente, variables como la concentración de plastificantes, las condiciones de procesamiento, las modificaciones químicas del almidón y la incorporación de nanopartículas también inciden en las propiedades finales de las películas [22–24].



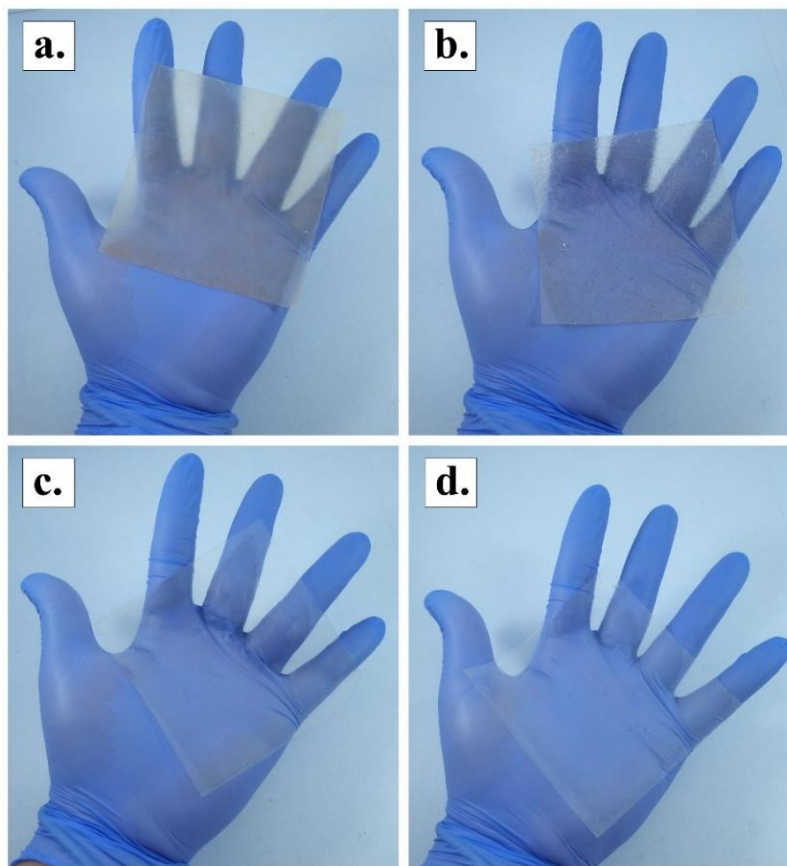
**Figura 5-3.** Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica de la superficie de películas de almidón elaboradas a partir de diferentes fuentes botánicas: (a) arveja; (b) poroto; (c) mandioca; (d) papa.

Por su parte, la mayor heterogeneidad observada en las películas elaboradas con almidón de arveja y poroto pudo ser debida a la presencia de otros componentes, como proteínas y lípidos, que podrían interferir en la formación de una matriz uniforme [25,26]. Como consecuencia, estas películas presentan superficies con mayor cantidad de defectos y gránulos no incorporados.

#### **5.3.4. Apariencia, Espesor y Transparencia de las películas**

La Figura 5-4 muestra la apariencia de las películas obtenidas a partir de distintas fuentes botánicas. Las imágenes se capturaron sobre un guante de nitrilo azul para resaltar diferencias de transparencia, color y homogeneidad superficial. Las películas de almidón de arveja (Figura 5-4a) y poroto (Figura 5-4b) mostraron pequeñas partículas dispersas en la matriz, mientras que las de mandioca (Figura 5-4c) y papa (Figura 5-4d) se observan homogéneas, sin burbujas ni partículas visibles. La presencia de partículas en las películas de leguminosas podría asociarse a restos de gránulos de almidón no gelatinizados o a fracciones no amiláceas (proteínas, lípidos) que no se integraron completamente en la matriz polimérica durante la extrusión. En contraste, la homogeneidad observada en papa y mandioca sugiere una gelatinización más completa y una mejor dispersión de los componentes,

posiblemente favorecida por su mayor contenido de amilopectina y menor proporción de compuestos no amiláceos, lo que promueve la formación de redes poliméricas continuas [27].



**Figura 5-4.** Apariencia visual películas de: arveja (a), poroto (b), mandioca (c) y papa (d).

Los valores de espesor de las películas fueron entre 0.338 mm y 0.358 mm, en concordancia con lo reportado por Domene-López y col. [28], quienes obtuvieron espesores entre 0.183 mm y 0.222 mm en películas elaboradas con almidones de papa, maíz, trigo y arroz (Tabla 5-3). Las ligeras variaciones observadas podrían atribuirse a diferencias en la viscosidad del fundido durante la termocompresión, influenciadas por la composición molecular y la relación amilosa/amilopectina de cada almidón.

En cuanto a la transparencia, las películas obtenidas con almidón de papa presentaron el mayor valor, seguidas por las de almidón de mandioca, almidón de poroto y almidón de arveja. La elevada transparencia de las películas de almidón de papa y de mandioca podría asociarse a su mayor proporción de amilopectina, que favorece una gelatinización más completa y matrices poliméricas más homogéneas [29]. En contraste, la más baja transparencia de las películas elaboradas con almidón de arveja y almidón de poroto coincide con las observaciones de partículas en la

caracterización visual y microscópica, y con lo reportado en otros estudios sobre almidones de leguminosas procesados por extrusión y termocompresión [30].

**Tabla 5-3.** Espesor y transparencia de películas fabricadas.

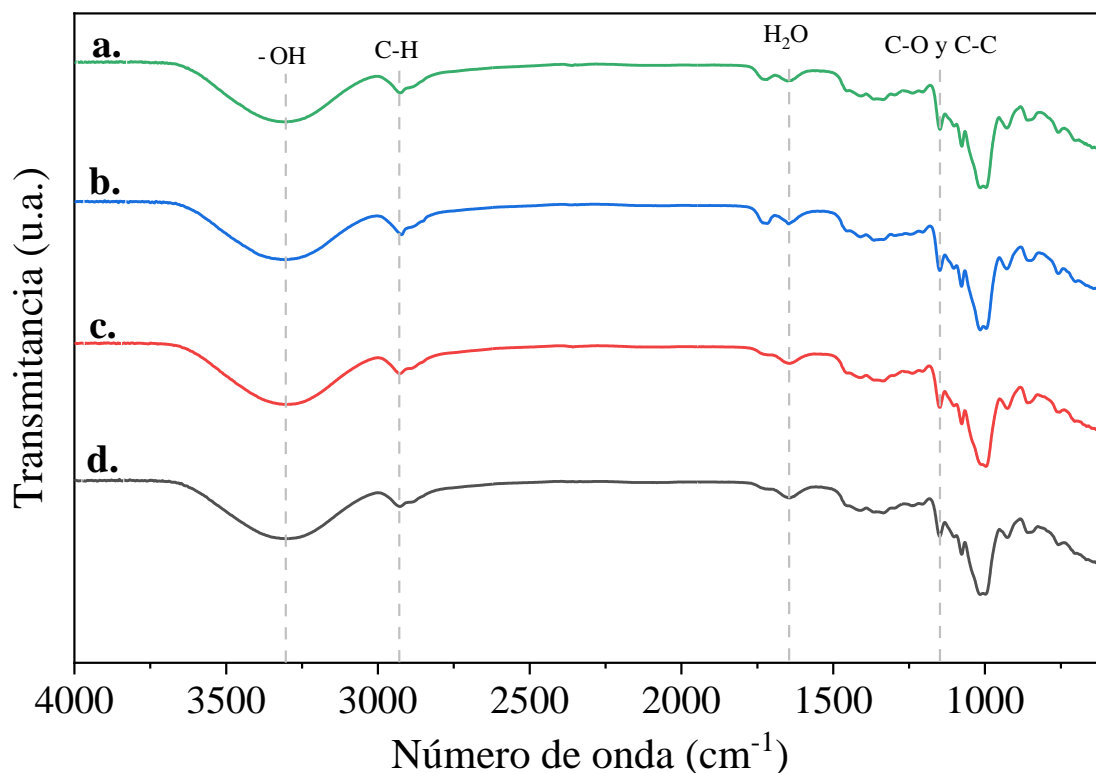
Muestra	Espesor (mm)	Transparencia (log(%T) /mm)
Arveja	0.351 ± 0.004 <sup>bc</sup>	4.582 ± 0.072 <sup>a</sup>
Poroto	0.348 ± 0.004 <sup>b</sup>	4.820 ± 0.074 <sup>b</sup>
Mandioca	0.358 ± 0.003 <sup>c</sup>	5.324 ± 0.085 <sup>c</sup>
Papa	0.338 ± 0.001 <sup>a</sup>	5.700 ± 0.088 <sup>d</sup>

*Letras diferentes en la misma columna indican diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0.05$ ).*

### 5.3.5. Análisis de los espectros FTIR

La Figura 5-5. muestra los espectros las películas obtenidas a partir de diferentes fuentes botánicas de almidón. En las bandas de absorción características en alrededor de 3300  $\text{cm}^{-1}$  se refieren a vibraciones de estiramiento -OH [31]. Los picos en alrededor de 2928  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a la vibración de estiramiento C-H en los grupos metileno del almidón y los picos en alrededor de 1640  $\text{cm}^{-1}$  se refieren a la vibración de flexión del agua fuertemente unida [32], y una señal en 1149  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de estiramiento de enlaces C-O y C-C.

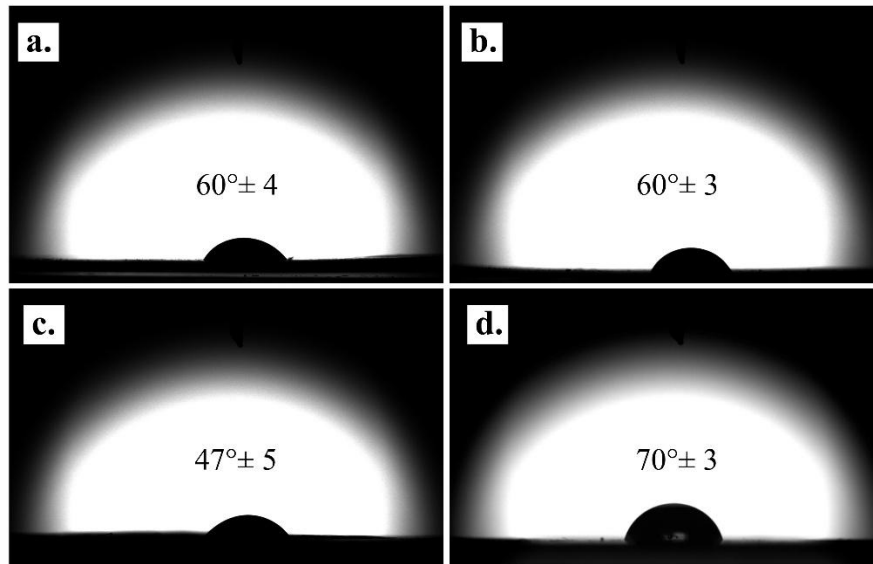
Las bandas de absorción características entre 992 y 1200  $\text{cm}^{-1}$  reflejan interacciones entre las moléculas de almidón y glicerol [33]. En particular, la absorción en 995 y 1047  $\text{cm}^{-1}$  está vinculada al orden molecular y a la cristalinidad de los polímeros de almidón, mientras que la banda a aproximadamente 1022  $\text{cm}^{-1}$  se asocia con la fase amorfa o desordenada [34].



**Figura 5-5.** Espectros FTIR de películas obtenidas a partir de almidones de papa (a), mandioca (b), poroto (c) y arveja (d), mostrando las principales bandas de absorción características.

### 5.3.6. Hidrofilicidad superficial

La Figura 5-6 muestra los ángulos de contacto del agua sobre las películas termoplásticas obtenidas a partir de las cuatro fuentes de almidón. Las películas de almidón de papa exhibieron el mayor valor ( $70 \pm 3^\circ$ ), indicando una superficie relativamente menos hidrofílica, mientras que las de almidón de mandioca presentaron el menor ( $47 \pm 5^\circ$ ), reflejando una mayor afinidad por el agua. Estos resultados son consistentes con lo descrito por Colivet y Carvalho [35], quienes informaron para películas de mandioca un ángulo de contacto inferior ( $42.2^\circ$ ) y destacaron su naturaleza más hidrofílica.



**Figura 5-6.** Ángulos de contacto de películas desarrolladas a partir de diferentes fuentes de almidón: arveja (a), poroto (b), mandioca (c) y papa (d).

## **5.4. Conclusiones**

El desarrollo de películas biodegradables de almidón mediante extrusión seguida de termocompresión demostró que la viabilidad técnica del proceso y las propiedades del material final dependen de manera significativa de la fuente botánica utilizada. Las condiciones de extrusión más adecuadas fueron: gradiente térmico de 90–135 °C, velocidad de tornillo de 80 rpm, caudal de alimentación de 12 g min<sup>-1</sup> y boquilla de 4 mm, parámetros que mantuvieron la presión en torno a 4 MPa y permitieron la obtención de filamentos continuos y uniformes. La posterior pelletización generó un material granulado denso y homogéneo, con tamaño uniforme de aproximadamente 3–4 mm.

Las películas obtenidas a partir de almidón de papa y de mandioca presentaron superficies homogéneas, mayor transparencia y ausencia de gránulos no gelatinizados, comportamiento asociado a su menor contenido de amilosa y alta proporción de amilopectina, que favorecen la gelatinización y la formación de matrices continuas. En contraste, las películas elaboradas con almidón de arveja y poroto exhibieron heterogeneidad superficial y menor transparencia, lo que se vinculó a la presencia de fracciones proteicas y lipídicas que interfieren en la formación de una red polimérica uniforme.

El análisis de color evidenció que, tras la extrusión, todos los almidones redujeron su luminosidad y mostraron amarilleamiento, siendo este más pronunciado en arveja y poroto, posiblemente por reacciones de Maillard favorecidas por proteínas residuales. Las películas de almidones de papa y mandioca conservaron tonalidades más claras, atributo relevante en aplicaciones donde la apariencia visual es un criterio de calidad.

Los espectros FTIR confirmaron la integridad química del almidón tras el procesado, sin evidencias de degradación. Las diferencias en el ángulo de contacto indicaron que las películas de papa presentan menor hidrofiliidad, mientras que las de mandioca son más afines al agua.

Estos resultados mostraron que el almidón de papa presentó la mejor procesabilidad y propiedades funcionales para aplicaciones de envasado, mientras que mandioca representa una alternativa viable con mayor hidrofiliidad. Las fuentes de leguminosas, aunque técnicamente procesables, requieren optimización adicional para mejorar su homogeneidad y propiedades ópticas. Este capítulo aporta criterios objetivos para la selección de materia prima y parámetros de procesado, orientando el escalamiento de películas de almidón hacia condiciones industriales y aplicaciones reales.

## Referencias

- [1] Surendren A, Mohanty AK, Liu Q, Misra M. A review of biodegradable thermoplastic starches, their blends and composites: recent developments and opportunities for single-use plastic packaging alternatives. *Green Chemistry* 2022;24:8606–36. <https://doi.org/10.1039/D2GC02169B>.
- [2] Qiu C, Hu H, Chen B, Lin Q, Ji H, Jin Z. Research Progress on the Physicochemical Properties of Starch-Based Foods by Extrusion Processing. *Foods* 2024;13:3677. <https://doi.org/10.3390/foods13223677>.
- [3] Huang X, Liu H, Ma Y, Mai S, Li C. Effects of Extrusion on Starch Molecular Degradation, Order–Disorder Structural Transition and Digestibility—A Review. *Foods* 2022;11:2538. <https://doi.org/10.3390/foods11162538>.
- [4] Ninago MD, López O V., Lencina MMS, García MA, Andreucetti NA, Ciolino AE, et al. Enhancement of thermoplastic starch final properties by blending with poly( $\epsilon$ -caprolactone). *Carbohydr Polym* 2015;134:205–12. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2015.08.007>.
- [5] Flórez M, Cazón P, Vázquez M. Selected Biopolymers' Processing and Their Applications: A Review. *Polymers (Basel)* 2023;15:641. <https://doi.org/10.3390/polym15030641>.
- [6] Roy S, Ghosh T, Zhang W, Rhim JW. Recent progress in PBAT-based films and food packaging applications: A mini-review. *Food Chem* 2024;437:137822. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2023.137822>.
- [7] Ceballos RL, Ochoa-Yepes O, Goyanes S, Bernal C, Famá L. Effect of yerba mate extract on the performance of starch films obtained by extrusion and compression molding as active and smart packaging. *Carbohydr Polym* 2020;244:116495. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2020.116495>.
- [8] Wu H, Li T, Peng L, Wang J, Lei Y, Li S, et al. Development and characterization of antioxidant composite films based on starch and gelatin incorporating resveratrol fabricated by extrusion compression moulding. *Food Hydrocoll* 2023;139:108509. <https://doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2023.108509>.
- [9] Guz L, González-Seligra P, Ochoa-Yepes O, Estevez-Areco S, Famá L, Goyanes S. Influence of Different Commercial Modified Cassava Starches on the Physicochemical Properties of

- Thermoplastic Edible Films Obtained by Flat-Die Extrusion. *Starch - Stärke* 2021;73. <https://doi.org/10.1002/star.202000167>.
- [10] González-Seligra P, Guz L, Ochoa-Yepes O, Goyanes S, Famá L. Influence of extrusion process conditions on starch film morphology. *LWT* 2017;84:520–8. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.06.027>.
- [11] Oniszczuk T, Combrzyński M, Matwijczuk A, Oniszczuk A, Gładyszewska B, Podleśny J, et al. Physical assessment, spectroscopic and chemometric analysis of starch-based foils with selected functional additives. *PLoS One* 2019;14:e0212070. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0212070>.
- [12] Surendren A, Mohanty AK, Liu Q, Misra M. A review of biodegradable thermoplastic starches, their blends and composites: recent developments and opportunities for single-use plastic packaging alternatives. *Green Chemistry* 2022;24:8606–36. <https://doi.org/10.1039/D2GC02169B>.
- [13] Garavito J, Peña-Venegas CP, Castellanos DA. Production of Starch-Based Flexible Food Packaging in Developing Countries: Analysis of the Processes, Challenges, and Requirements. *Foods* 2024;13:4096. <https://doi.org/10.3390/foods13244096>.
- [14] Sharma S, Singh N, Singh B. Effect of extrusion on morphology, structural, functional properties and in vitro digestibility of corn, field pea and kidney bean starches. *Starch - Stärke* 2015;67:721–8. <https://doi.org/10.1002/star.201500021>.
- [15] Pismag RY, Polo MP, Hoyos JL, Bravo JE, Roa DF. Effect of extrusion cooking on the chemical and nutritional properties of instant flours: a review. *F1000Res* 2024;12:1356. <https://doi.org/10.12688/f1000research.140748.2>.
- [16] Quispe Santivañez GW, Javier Ninahuaman HJ, Paucarchuco Soto J, Pedrosa Silva Clerici MT, Salvador-Reyes R. Optimization of 3D Extrusion Printing Parameters for Raw and Extruded Dehulled Andean Fava Bean Flours Using Response Surface Methodology (RSM). *Foods* 2025;14:715. <https://doi.org/10.3390/foods14050715>.
- [17] El Hosry L, Elias V, Chamoun V, Halawi M, Cayot P, Nehme A, et al. Maillard Reaction: Mechanism, Influencing Parameters, Advantages, Disadvantages, and Food Industrial Applications: A Review. *Foods* 2025;14:1881. <https://doi.org/10.3390/foods14111881>.

- [18] González-Seligra P, Goyanes S, Famá L. Effect of the Incorporation of Rich-Amylopectin Starch Nano/Micro Particles on the Physicochemical Properties of Starch-Based Nanocomposites Developed by Flat-Die Extrusion. *Starch - Stärke* 2022;74. <https://doi.org/10.1002/star.202100080>.
- [19] Thuwall M, Boldizar A, Rigdahl M. Extrusion processing of high amylose potato starch materials. *Carbohydr Polym* 2006;65:441–6. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2006.01.033>.
- [20] Hafila Kamaruddin Z, Gazari AS, Jumaidin R, Sapuan SM. Modification of thermoplastic cassava starch and its composites: a review. *Plant Tuber and Root-Based Biocomposites*, Elsevier; 2025, p. 77–96. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-14126-3.00005-9>.
- [21] Dai L, Zhang J, Cheng F. Effects of starches from different botanical sources and modification methods on physicochemical properties of starch-based edible films. *Int J Biol Macromol* 2019;132:897–905. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2019.03.197>.
- [22] Schutz GF, Alves RMV, Vieira RP. Development of Starch-Based Films Reinforced with Coffee Husks for Packaging Applications. *J Polym Environ* 2023;31:1955–66. <https://doi.org/10.1007/s10924-022-02733-6>.
- [23] Jiménez A, Fabra MJ, Talens P, Chiralt A. Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. *Food Bioproc Tech* 2012;5:2058–76. <https://doi.org/10.1007/s11947-012-0835-4>.
- [24] Shanbhag C, Shenoy R, Shetty P, Srinivasulu M, Nayak R. Formulation and characterization of starch-based novel biodegradable edible films for food packaging. *J Food Sci Technol* 2023;60:2858–67. <https://doi.org/10.1007/s13197-023-05803-2>.
- [25] Sun G, Ni P, Lam E, Hrapovic S, Bing D, Yu B, et al. Exploring the functional attributes and in vitro starch and protein digestibility of pea flours having a wide range of amylose content. *Food Chem* 2023;405:134938. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2022.134938>.
- [26] Faust S, Foerster J, Lindner M, Schmid M. Effect of glycerol and sorbitol on the mechanical and barrier properties of films based on pea protein isolate produced by high-moisture extrusion processing. *Polym Eng Sci* 2022;62:95–102. <https://doi.org/10.1002/pen.25836>.
- [27] Charles AL, Motsa N, Abdillah AA. A Comprehensive Characterization of Biodegradable Edible Films Based on Potato Peel Starch Plasticized with Glycerol. *Polymers (Basel)* 2022;14:3462. <https://doi.org/10.3390/polym14173462>.

- [28] Domene-López D, García-Quesada JC, Martín-Gullón I, Montalbán MG. Influence of Starch Composition and Molecular Weight on Physicochemical Properties of Biodegradable Films. *Polymers (Basel)* 2019;11:1084. <https://doi.org/10.3390/polym11071084>.
- [29] Domene-López D, Delgado-Marín JJ, Martín-Gullón I, García-Quesada JC, Montalbán MG. Comparative study on properties of starch films obtained from potato, corn and wheat using 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate as plasticizer. *Int J Biol Macromol* 2019;135:845–54. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2019.06.004>.
- [30] Sun Q, Sun C, Xiong L. Mechanical, barrier and morphological properties of pea starch and peanut protein isolate blend films. *Carbohydr Polym* 2013;98:630–7. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2013.06.040>.
- [31] Sha H, Cui B, Yuan C, Li Y, Guo L, Liu P, et al. Catechin/ $\beta$ -cyclodextrin complex modulates physicochemical properties of pre-gelatinized starch-based orally disintegrating films. *Int J Biol Macromol* 2022;195:124–31. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2021.11.206>.
- [32] Santha N, Sudha KG, Vijayakumari KP, Nayar VU, Moorthy SN. Raman and infrared spectra of starch samples of sweet potato and cassava. *Journal of Chemical Sciences* 1990;102:705–12. <https://doi.org/10.1007/BF03040801>.
- [33] Zullo R, Iannace S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. *Carbohydr Polym* 2009;77:376–83. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2009.01.007>.
- [34] Ma Z, Boye JI. Research advances on structural characterization of resistant starch and its structure-physiological function relationship: A review. *Crit Rev Food Sci Nutr* 2018;58:1059–83. <https://doi.org/10.1080/10408398.2016.1230537>.
- [35] Colivet J, Carvalho RA. Hydrophilicity and physicochemical properties of chemically modified cassava starch films. *Ind Crops Prod* 2017;95:599–607. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2016.11.018>.

# **Capítulo 6 – Desarrollo de mallas electroestiradas de PBAT para uso como capas funcionales en sobres activos para preservación de frutas**

## **Resumen**

El desarrollo de mallas electroestiradas de PBAT para su uso como capas funcionales en sobres activos representa una estrategia prometedora para mejorar la preservación poscosecha de frutas, al combinar propiedades mecánicas y de barrera con una alta porosidad superficial que podría favorecer funciones filtrantes y/o adsorbentes. En este capítulo se abordó la obtención y caracterización de mallas de poli(butilén adipato-co-tereftalato) (PBAT) mediante la técnica de electroestirado, optimizando las condiciones de proceso para su potencial integración en sistemas de envasado activo. Se prepararon soluciones poliméricas de PBAT en una mezcla de cloroformo y N,N-dimetilformamida (DMF), cuya viscosidad ( $142.8 \pm 7.1$  mPa·s), baja conductividad ( $0.309 \pm 0.001$   $\mu$ S/cm) y tensión superficial reducida ( $0.028 \pm 0.002$  N/m) favorecieron la formación de fibras continuas y uniformes. El estudio morfológico por microscopía óptica y SEM evidenció que las condiciones de 20 kV de voltaje, 15 mL/h de caudal y 15 cm de distancia aguja-colector generaron mallas homogéneas con mínima presencia de “beads” y un diámetro predominante de fibra entre 100–200 nm. La evaluación del comportamiento de mojado mostró un ángulo de contacto inicial cercano a 90°, que disminuyó progresivamente hasta ~60° en 60 s, atribuida a la penetración del agua en la microestructura fibrosa. El análisis FTIR confirmó la presencia de las bandas características del PBAT, asociadas a vibraciones de grupos éster, fenilo y metileno, sin evidenciar modificaciones químicas derivadas del proceso de electroestirado.

**Palabras clave:** Electroestirado; PBAT; Envasado activo; Materiales multicapa

## **6.1. Introducción**

Las membranas electroestiradas han ganado creciente atención en el diseño de envases activos debido a su elevada porosidad, área superficial y capacidad para controlar la difusión de gases y la retención de partículas [1,2]. Estas propiedades hacen que los mallados electroestirados sean una alternativa prometedora para integrarse como capas funcionales, internas o externas, en sistemas multicapa destinados a la conservación poscosecha de frutas [3–5]. En aplicaciones de envasado activo, estas estructuras pueden desempeñar funciones clave como barrera selectiva al paso de compuestos volátiles, filtro para partículas finas de materiales adsorbentes y soporte mecánico en configuraciones multicapa, sin comprometer la biodegradabilidad del sistema [6,7].

Dentro de los polímeros aptos para este tipo de desarrollos, el poli(butilén adipato-co-tereftalato) (PBAT) se destaca por ser biodegradable, flexible y compatible con la técnica de electroestirado, lo que permite obtener fibras continuas con propiedades morfológicas y funcionales adaptadas a usos agroindustriales. En trabajos recientes, el PBAT ha sido utilizado solo o en combinación con otros polímeros y aditivos para obtener mallas electroestiradas con actividad antimicrobiana, resistencia térmica y estabilidad frente a radiación UV [8–10]. Además, su combinación con otros polímeros biodegradables, como el ácido poliláctico (PLA), ha permitido mejorar la ductilidad y flexibilidad [11,12]. El PBAT presenta buena electroestirabilidad debido a su afinidad con solventes orgánicos comunes y a la posibilidad de ajustar parámetros como viscosidad, tensión superficial y conductividad mediante mezclas de solventes, así como la incorporación de compatibilizantes para optimizar la morfología y propiedades mecánicas finales [11].

Este capítulo presenta el proceso de obtención y caracterización de mallas electroestiradas de PBAT, haciendo énfasis en las condiciones de preparación y en las propiedades clave para su incorporación en sistemas multicapa. Se detallan los parámetros operativos seleccionados para el electroestirado del PBAT y se evalúan las mallas obtenidas en términos de morfología, mojabilidad y estructura química, como etapa preliminar para su integración en sobres adsorbentes destinados a aplicaciones agroindustriales.

## 6.2. Materiales y métodos

### 6.2.1. Materiales

Se utilizó PBAT (Ecoworld, -JinHui ZhaoLong High Technology Co. provincia de Shanxi, China), N,N-dimetilformamida (DMF) (Merck, Darmstadt, Alemania) y cloroformo (Cicarelli, Santa Fe, Argentina). Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico. Se utilizó agua desionizada para preparar los reactivos.

### 6.2.2. Preparación y caracterización de las soluciones para electroestirado

Se preparó una solución de PBAT al 13.7 % p/p disolviendo el polímero en una mezcla de cloroformo y N,N-dimetilformamida (DMF) en proporción 80:20 (v/v).

La conductividad eléctrica de la solución se determinó con un equipo ORION VersaStarPro (Thermo Scientific, Massachusetts, EE. UU.).

La viscosidad se midió empleando un viscosímetro Brookfield LVDV-E (AMETEK Brookfield, Massachusetts, EE. UU.), provisto de adaptador para bajo volumen.

La tensión superficial se evaluó con un tensiómetro óptico Biolin® Scientific Theta (Biolin Scientific, Gotemburgo, Suecia), equipado con cámara de video de alta resolución y filtro de luz polarizada, lo que permite capturar únicamente la luz reflejada por la gota colgante y minimizar el ruido en las mediciones. De acuerdo con el método descrito por Boutinguiza y col. [13], el software identifica el perfil de la gota y calcula la tensión superficial a partir de su geometría.

### 6.2.3. Obtención de mallados de fibras nanoestructuradas de PBAT

El proceso de electroestirado se realizó en un equipo semiindustrial L-BM-300 (Shenzhen Tong Li Tech Co. Ltd., Shenzhen, China), utilizando seis agujas de 0.8 mm de diámetro. Se evaluaron distintos niveles de  $\delta$  distancia aguja-colector, diferencia de potencial y velocidad de inyección de la solución (Tabla 6-3). El procedimiento se llevó a cabo en condiciones ambientales controladas ( $23 \pm 1$  °C y  $65 \pm 5$  % de humedad relativa).

Los materiales obtenidos se sometieron a secado bajo vacío (1 atm) a 90 °C durante 2 h, y posteriormente se mantuvieron en las mismas condiciones de vacío a temperatura ambiente durante 24 horas adicionales, con el fin de garantizar la eliminación completa de solventes residuales.

**Tablas 6-3.** Parámetros y niveles de ajuste para proceso de fabricación de los mallados de PBAT.

Parámetros	Niveles
Distancia (cm)	10; 15; 20
Diferencia de potencial aguja colector (kV)	15; 18; 20; 25; 30
Velocidad de inyección de la solución (mL/h)	5; 10; 15; 30

## 6.2.4. Caracterización de las mallas de PBAT

### 6.2.4.1. Análisis morfológico de los mallados de PBAT

Se llevo a cabo el estudio morfológico de los mallados mediante microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Inicialmente, se obtuvieron micrografías con un microscopio óptico Olympus BX60 MF5 (FCEN-UBA, IFIBA) a aumentos de 50× y 100×. Posteriormente, las muestras se recubrieron por pulverización catódica con una capa de platino y se analizaron en un microscopio SEM Carl Zeiss NTS Supra 40 (Centro de Microscopía Avanzada, FCEN-UBA, IFIBA), operado a 3–5 kV y con distancias de trabajo de 1.7–4 mm.

Las micrografías SEM se procesaron a través del software ImageJ para cuantificar el diámetro promedio de las fibras.

### 6.2.4.2. Evaluación de las propiedades de mojado de las mallados

Se analizaron las propiedades de mojado de los mallados mediante la medición del ángulo de contacto ( $\theta$ ). Se depositaron gotas de 13  $\mu$ L de agua destilada sobre los mallados a temperatura ambiente. Se calculó  $\theta$  durante un período de 60 segundos utilizando un tensiómetro óptico (One Attension Theta-Biolin Scientific, Gotemburgo, Suecia).

### 6.2.4.3. Estructura química

Los espectros FTIR se obtuvieron con un espectrofotómetro Jasco 4100 (JASCO Corp., Hachioji, Japón). Para cada muestra, se realizaron barridos en el rango de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución

de  $2 \text{ cm}^{-1}$  y un ángulo de incidencia de  $45^\circ$ . Los datos se procesaron con el software Spectra Manager a fin de corregir la línea base y normalizar la absorbancia antes del análisis comparativo.

### **6.2.5. El análisis estadístico**

Se realizó un análisis estadístico como se indica en la sección 2.3. en el capítulo 2

## 6.3. Resultados y discusión

En la Tabla 6-2 se muestran las características de las soluciones poliméricas de PBAT empleadas en el proceso de electroestirado. La viscosidad registrada para la solución de PBAT fue de  $142.8 \pm 7.1$  mPa.s, lo cual está dentro del rango recomendado en la literatura para obtener fibras continuas y uniformes mediante electroestirado [11]. Una viscosidad adecuada es crítica, ya que soluciones con valores muy bajos podrían formar gotas (beads), mientras que viscosidades demasiado altas dificultan la formación y elongación adecuada de las fibras durante el proceso [11,14].

La conductividad eléctrica medida fue de  $0.309 \pm 0.001$   $\mu$ S/cm (Tabla 6-2), indicando una baja conductividad para esta solución. Este valor puede estar asociado con la naturaleza química del PBAT y los solventes empleados [11,15,16]. La baja conductividad podría generar una reducción en la carga eléctrica acumulada en la solución, favoreciendo así la estabilidad del jet polimérico durante el electroestirado y evitando fenómenos de repulsión excesiva que puedan conducir a una fragmentación del jet [17]. Por otro lado, la tensión superficial registrada fue de  $0.028 \pm 0.002$  N/m. Según lo reportado por Al-Abduljabbar y col. [17], valores bajos de tensión superficial favorecen la formación de fibras continuas sin la presencia de microesferas

**Tabla 6-2.** Características de las soluciones poliméricas de PBAT empleadas en el proceso de electroestirado

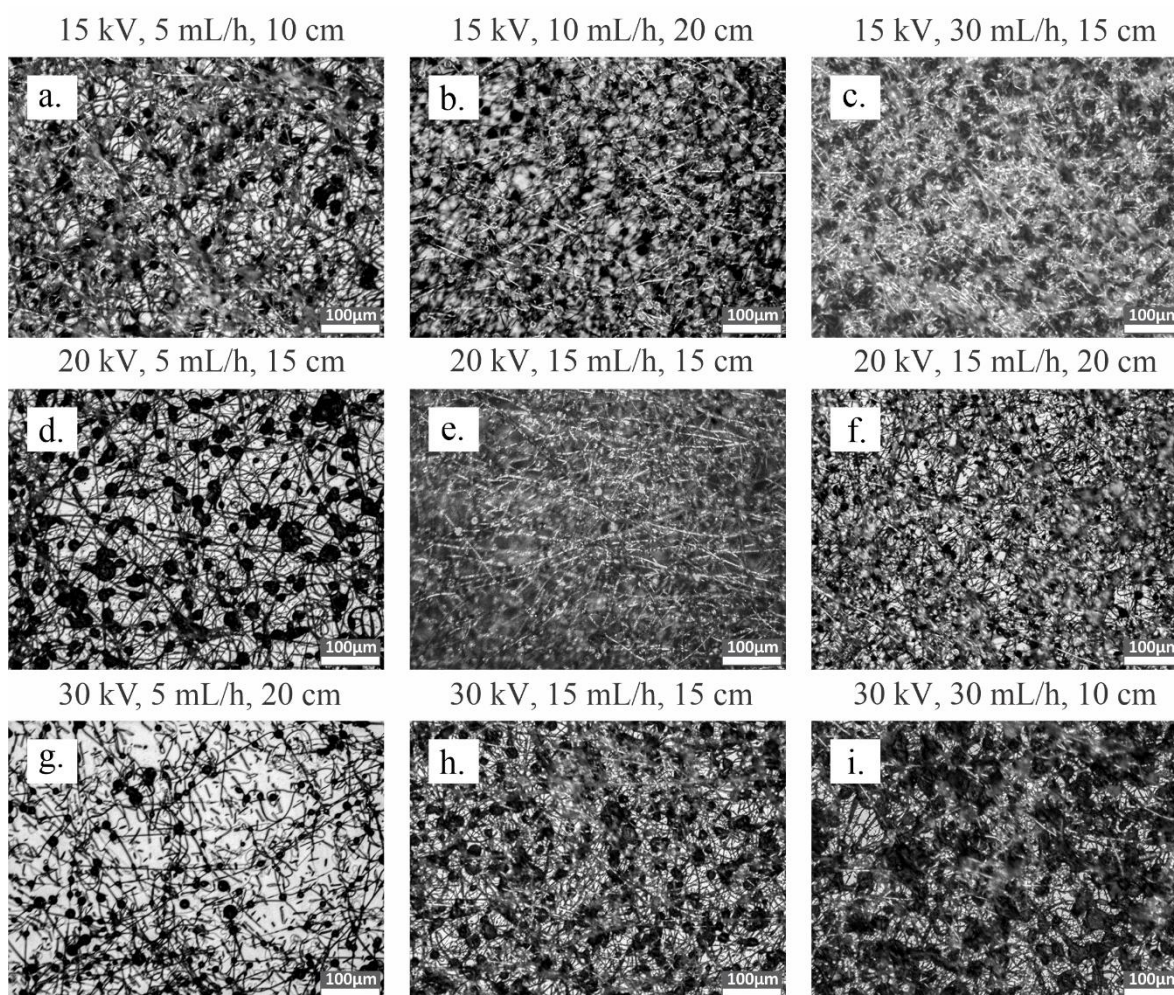
Muestra	Viscosidad (mPa.s)	Conductividad ( $\mu$ s/cm)	Tensión Superficial (Nm)	
PBAT	$142.8 \pm 7.1$	$0.309 \pm 0.001$	0.28	0.002

### 6.3.1. Estudio morfológico mediante microscopía óptica de los mallados de PBAT

La Figura 6-1 muestra la morfología de los mallados de PBAT obtenidos bajo distintas condiciones de electroestirado. Las condiciones de 20 kV de voltaje, 15 mL/h de velocidad de inyección y 15 cm de distancia aguja-colector permitieron obtener fibras continuas y homogéneas, con mínima presencia de beads (Figura 6-1e), lo que indica que bajo estas condiciones se alcanzó un balance adecuado entre la concentración de PBAT empleada, las propiedades fisicoquímicas de la solución y los parámetros de electroestirado [18]. Estos resultados son coherentes con lo descrito por Liu et al.

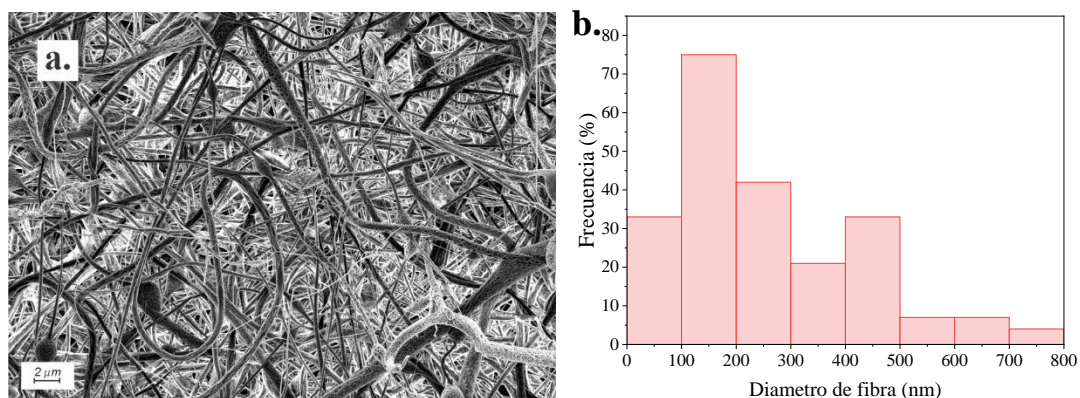
[19] para PHBV, quienes observaron que la aplicación de un voltaje de 20 kV y un caudal moderado de 0.5–1 mL/h favorecía la obtención de fibras uniformes y libres de perlas.

En contraste, los parámetros de 30 kV, 30 mL/h y 10 cm, generaron mallados con gotas y fibras cortas y discontinuas (Figura 6-1i), reflejando un desequilibrio entre el caudal de inyección y la capacidad de estiramiento del jet. Este tipo de morfología ha sido descrito por Liu y col. [19] en PHBV y por Aka & Aksit [20] en PET, quienes reportaron que caudales excesivos reducen la longitud recta del jet, acortando el tiempo de vuelo y dificultando la evaporación completa del solvente. En consecuencia, se produce una solidificación prematura de segmentos del jet, lo que da lugar a la formación de "beads" por segmentación del flujo.



**Figura 6-1.** Imágenes de microscopía óptica que muestran la morfología de los mallados de PBAT obtenidas con los distintos parámetros del proceso modificados.

La microscopía electrónica de barrido de los mallados de PBAT obtenidos bajo las condiciones óptimas (20 kV, 15 mL/h, 15 cm), confirmó la presencia de una red densa de fibras continuas, con escasa incidencia de defectos morfológicos (Figura 6-2a).

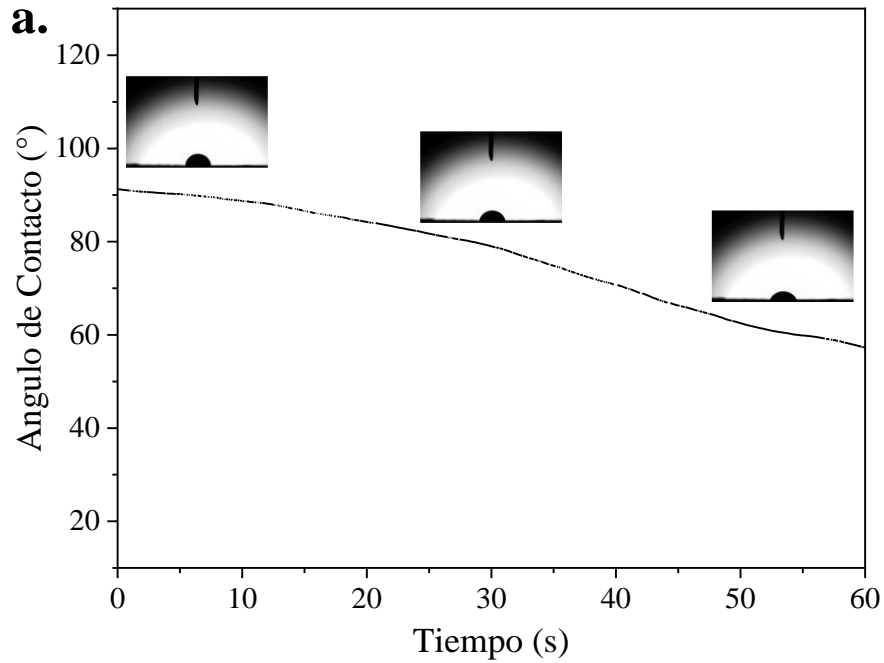


**Figura 6-2.** Micrografías SEM y distribución de tamaño de fibras obtenidas mediante electroestirado de soluciones poliméricas: (a) Mallados electroestirados de PBAT; (b) Distribución del diámetro de fibra para los mallados de PBAT.

El análisis de distribución de tamaño (Figura 6-2b) mostró fibras con diámetros en el rango de 100–200 nm, con asimetría hacia diámetros mayores y un valor máximo cercano a 700 nm. Vasconcellos y col. [21] obtuvieron fibras de PBAT con un diámetro medio de  $208 \pm 35$  nm empleando una solución al 20 % p/p en cloroformo/DMF (7:3), a una velocidad de 1.5 mL/h, 17 kV de tensión y 10 cm de distancia aguja-colector. En condiciones similares, Gültan y Gümüşderelioğlu obtuvieron fibras alineadas de  $417 \pm 137$  nm y fibras aleatorias de  $555 \pm 126$  nm, también a partir de PBAT en  $\text{CHCl}_3/\text{DMF}$  (10 %, 1 mL/h, 15 kV, 20 cm) [22]. Comparativamente, los mallados del presente estudio mostraron diámetros menores que los obtenidos por Zanella y col. [23], quienes trabajaron con mezclas PBAT/PCL al 14 % en acetato de etilo/DMF y reportaron fibras de  $510 \pm 120$  nm (sin propóleos) y hasta  $1160 \pm 980$  nm con la incorporación de extractos activos.

### 6.3.2. Evaluación del comportamiento hidrofílico de los mallados electroestirados

La Figura 6-3 muestra el comportamiento del ángulo de contacto del agua sobre mallados electroestirados de PBAT durante 60 segundos. El valor inicial, cercano a  $90^\circ$ , fue característico de una superficie moderadamente hidrofóbica y disminuyó gradualmente hasta aproximadamente  $60^\circ$ .



**Figura 6-3.** Comportamiento del ángulo de contacto del agua sobre mallas electroestiradas de PBAT durante 60 segundos.

Según los modelos de Cassie–Baxter y Wenzel (Figura 6-4), en los primeros instantes el líquido se apoyaba parcialmente sobre bolsas de aire atrapadas entre las fibras (estado Cassie–Baxter), lo que favorecía ángulos elevados. El descenso progresivo sugirió el colapso de estas bolsas y la penetración del agua en las rugosidades del sustrato (estado Wenzel), incrementando el área de contacto líquido–sólido y favoreciendo la humectación. Este comportamiento coincidió con lo descrito por Zhang [24], quien reportó que en fibras electroestiradas uniaxiales con espaciado intermedio podía producirse esta transición. Asimismo, Szewczyk y col. [25] destacaron que, además de la geometría de las fibras, la fracción volumétrica de aire atrapado y la rugosidad aritmética (Ra) determinan el régimen de mojado: mallas con alta porosidad tienden a mantener el estado Cassie–Baxter, mientras que estructuras más compactas favorecen la transición a Wenzel. En este sentido, la disminución progresiva del ángulo de contacto registrada en los mallas de PBAT podría estar asociada a una menor porosidad y a una mayor compactación de la red fibrosa, lo que facilitaría la penetración del agua y la transición hacia un estado de mojado tipo Wenzel.

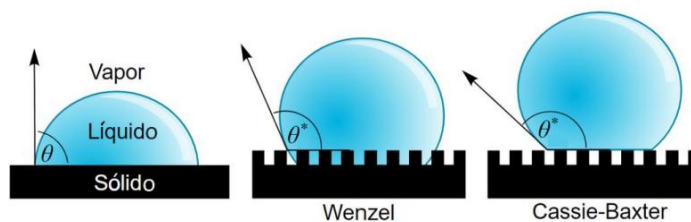


Figura 6-4. Representación esquemática de los modelos de mojado Cassie–Baxter y Wenzel.

### 6.3.3. Análisis FTIR de los mallados electroestirados de PBAT

La Figura 6-5 muestra los espectros FTIR de los mallados electroestirados de PBAT. Se identificaron las bandas características de este polímero a  $1710\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al estiramiento C=O de los grupos éster, y a  $726\text{ cm}^{-1}$ , asociada a la flexión fuera del plano =CH de los anillos fenilo. También se registraron bandas a  $1265\text{ cm}^{-1}$  y  $1103\text{ cm}^{-1}$ , con un hombro en  $1118\text{ cm}^{-1}$ , atribuibles al estiramiento C–O de los grupos éster [26–28].

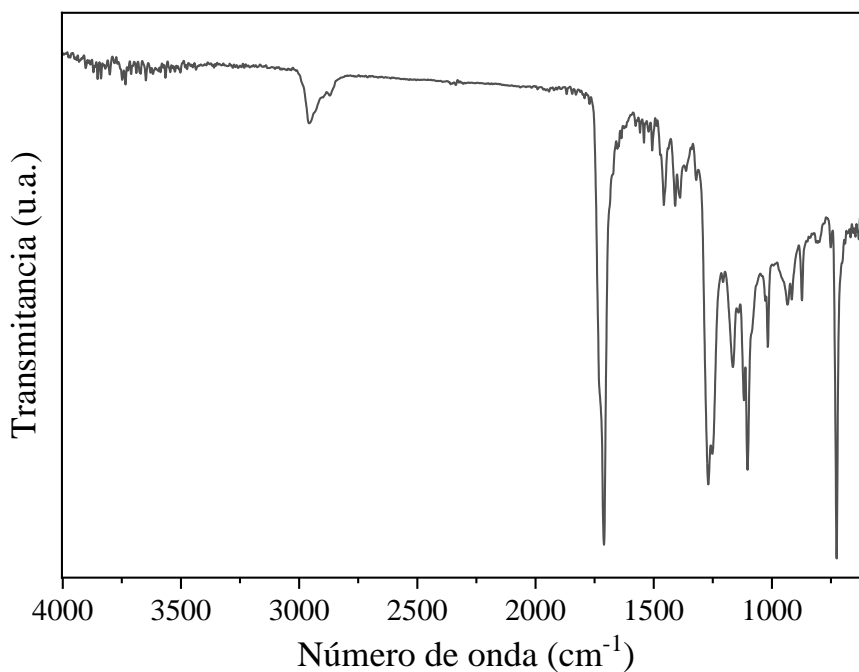


Figura 6-5. Espectros FTIR de las mallas de PBAT.

Adicionalmente, se identificaron bandas de menor intensidad en  $1503\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento =CH de los grupos fenilo),  $1409\text{ cm}^{-1}$  (flexión de los grupos  $\text{CH}_2$ ) y  $873\text{ cm}^{-1}$  (flexión fuera del plano =CH de los

fenilos). Otra señal relevante apareció en  $2956\text{ cm}^{-1}$ , atribuida al estiramiento de los grupos  $\text{CH}_2$ . La presencia y posición de estas bandas confirman la composición química del PBAT y son coherentes con lo reportado en la literatura para este material.

## **6.4. Conclusiones**

Las soluciones poliméricas de PBAT empleadas en el electroestirado presentaron propiedades fisicoquímicas (viscosidad, conductividad y tensión superficial) que favorecieron un proceso estable, minimizando defectos y permitiendo la obtención de fibras continuas. Las condiciones óptimas de procesamiento (20 kV, 15 mL/h, 15 cm) generaron mallados uniformes, con diámetros entre 100 y 200 nm. El análisis de hidrofiliidad superficial evidenció una transición de un régimen de mojado tipo Cassie–Baxter a Wenzel, posiblemente asociada a la mayor compactación de la red fibrosa y a la menor fracción de aire atrapado, fenómeno relevante para la interacción del material con fluidos y su desempeño en sistemas multicapa. El análisis FTIR confirmó que las bandas características del PBAT se mantuvieron tras el proceso, sin evidencias de degradación ni modificación química.

Estos resultados demuestran la viabilidad de producir mallados electroestirados de PBAT con propiedades morfológicas, superficiales y químicas adecuadas para su integración como componentes funcionales en sobres activos multicapa con aplicación agroindustrial.

## Referencias

- [1] Wang Q, Chen W, Zhu W, McClements DJ, Liu X, Liu F. A review of multilayer and composite films and coatings for active biodegradable packaging. *NPJ Sci Food* 2022;6:18. <https://doi.org/10.1038/s41538-022-00132-8>.
- [2] Zhang Y, Min T, Zhao Y, Cheng C, Yin H, Yue J. The developments and trends of electrospinning active food packaging: A review and bibliometrics analysis. *Food Control* 2024;160:110291. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCONT.2024.110291>.
- [3] Zhao L, Duan G, Zhang G, Yang H, He S, Jiang S. Electrospun Functional Materials toward Food Packaging Applications: A Review. *Nanomaterials* 2020;10. <https://doi.org/10.3390/nano10010150>.
- [4] Patiño Vidal C, Muñoz-Shugulí C, Guivier M, Puglia D, Luzi F, Rojas A, et al. PLA- and PHA-Biopolyester-Based Electrospun Materials: Development, Legislation, and Food Packaging Applications. *Molecules* 2024;29. <https://doi.org/10.3390/molecules29225452>.
- [5] Moradinezhad F, Aliabadi M, Ansarifar E. Zein Multilayer Electrospun Nanofibers Contain Essential Oil: Release Kinetic, Functional Effectiveness, and Application to Fruit Preservation. *Foods* 2024;13. <https://doi.org/10.3390/foods13050700>.
- [6] Patiño Vidal C, Muñoz-Shugulí C, Guivier M, Puglia D, Luzi F, Rojas A, et al. PLA- and PHA-Biopolyester-Based Electrospun Materials: Development, Legislation, and Food Packaging Applications. *Molecules* 2024;29. <https://doi.org/10.3390/molecules29225452>.
- [7] Mathew M, Paroly S, Athiyanaithil S. Biopolymer-based electrospun nanofiber membranes for smart food packaging applications: a review. *RSC Adv* 2025;15:21742–79. <https://doi.org/10.1039/D5RA02348C>.
- [8] Guo X, Feng C, Huang L, Wang H, Liu F, Li J. Superhydrophobic PBAT/PLA Fibrous Membrane with Excellent Mechanical Performance for Highly Efficient Oil–Water Separation. *Fibers and Polymers* 2025;26:1479–92. <https://doi.org/10.1007/s12221-025-00903-6>.
- [9] Palak H, Aboelkheir M, Uyar T, Karagüzel Kayaoğlu B. Cellulose nanocrystal-loaded polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends: nanoparticles' influence on the structure and properties of nanofibrous webs. *Cellulose* 2025;32:1607–26. <https://doi.org/10.1007/s10570-024-06343-4>.

- [10] Li M, Zhang T, Guo J, Zhang Y, Li Z, Ji X, et al. Janus electrospun fiber membrane based on hydrophilic modified poly (butylene adipate-co-terephthalate) for enhanced meat preservation via dual function synergistic disinfection. *Mater Today Chem* 2025;45:102665. <https://doi.org/10.1016/J.MTCHEM.2025.102665>.
- [11] Khatsee S, Daranarong D, Punyodom W, Worajittiphon P. Electrospinning polymer blend of PLA and PBAT: Electrospinnability–solubility map and effect of polymer solution parameters toward application as antibiotic-carrier mats. *J Appl Polym Sci* 2018;135:46486. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.46486>.
- [12] Aijaz MO, Abdus Samad U, Alnaser IA, Siddiqui MIH, Assaifan AK, Karim MR. PBAT/PLA-Based Electrospun Nanofibrous Protective Clothes with Superhydrophobicity, Permeability, and Thermal Insulation Characteristics for Individuals with Disabilities. *Polymers (Basel)* 2024;16. <https://doi.org/10.3390/polym16172469>.
- [13] Boutinguiza M, LF, &Comesaña, R. Medida de Tensión Superficial Mediante una Jeringuilla y una Cámara de Alta Velocidad. *Latin-American Journal of Physics Education* 2011;5:587–9.
- [14] Al-Abduljabbar A, Farooq I. Electrospun Polymer Nanofibers: Processing, Properties, and Applications. *Polymers (Basel)* 2023;15. <https://doi.org/10.3390/polym15010065>.
- [15] Li X, Li Z, Wang L, Ma G, Meng F, Pritchard RH, et al. Low-Voltage Continuous Electrospinning Patterning. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016;8:32120–31. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07797>.
- [16] O'Connor RA, Cahill PA, McGuinness GB. Effect of electrospinning parameters on the mechanical and morphological characteristics of small diameter PCL tissue engineered blood vessel scaffolds having distinct micro and nano fibre populations – A DOE approach. *Polym Test* 2021;96:107119. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMERTESTING.2021.107119>.
- [17] Al-Abduljabbar A, Farooq I. Electrospun Polymer Nanofibers: Processing, Properties, and Applications. *Polymers (Basel)* 2023;15. <https://doi.org/10.3390/polym15010065>.
- [18] Türkoğlu GC, Khomarloo N, Mohsenzadeh E, Gospodinova DN, Neznakomova M, Salaün F. PVA-Based Electrospun Materials—A Promising Route to Designing Nanofiber Mats with Desired Morphological Shape—A Review. *Int J Mol Sci* 2024;25. <https://doi.org/10.3390/ijms25031668>.

- [19] Liu Y, Wang Y, Lee C-H, Kan C-W, Lu X. Influence of Electrospinning Parameters on the Morphology of Electrospun Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Fibrous Membranes and Their Application as Potential Air Filtration Materials. *Polymers (Basel)* 2024;16. <https://doi.org/10.3390/polym16010154>.
- [20] Aka C, Aksit A. Influence of Jet Formation Dynamics on Fiber Morphology in Electrospinning: An Advanced Image Processing Approach. *J Appl Polym Sci* 2025;n/a:e57457. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.57457>.
- [21] Vasconcellos LMR, Santana-Melo GF, Silva E, Pereira VF, Araújo JCR, Silva ADR, et al. Electrospun Poly(butylene-adipate-co-terephthalate)/Nano-hydroxyapatite/Graphene Nanoribbon Scaffolds Improved the In Vivo Osteogenesis of the Neofomed Bone. *J Funct Biomater* 2021;12:11. <https://doi.org/10.3390/jfb12010011>.
- [22] Gültan T, Gümüşderelioğlu M. Membrane supported poly(butylene adipate-co-terephthalate) nanofibrous matrices as cardiac patch: Effect of basement membrane for the fiber deposition and cellular behavior. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2022;654:129977. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2022.129977>.
- [23] Zanella H, Rossin A, Hardt J, Rosenberger A, Wiggers J, Caetano J, et al. ELECTROSPINNING PBAT (POLY (BUTYLENE-ADIPATE-CO-TEREPHTHALATE))/PCL (POLY( $\epsilon$ -CAPROLACTONE) BLEND CONTAINING PROPOLIS FOR THE PREPARATION OF A SMART WOUND DRESSING. *Quim Nova* 2021. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170787>.
- [24] Yi Zhang. Superhydrophobicity of Surfaces Decorated by Electrospun Micro- and Nanofibers. University of Waterloo, 2023.
- [25] Szewczyk PK, Ura DP, Metwally S, Knapczyk-Korczak J, Gajek M, Marzec MM, et al. Roughness and Fiber Fraction Dominated Wetting of Electrospun Fiber-Based Porous Meshes. *Polymers (Basel)* 2018;11:34. <https://doi.org/10.3390/polym11010034>.
- [26] Ibrahim NA, Rahim NM, Wan Yunus WZ, Sharif J. A study of poly vinyl chloride / poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Journal of Polymer Research* 2011;18:891–6. <https://doi.org/10.1007/s10965-010-9486-1>.
- [27] de Castro JG, Rodrigues BVM, Ricci R, Costa MM, Ribeiro AFC, Marciano FR, et al. Designing a novel nanocomposite for bone tissue engineering using electrospun conductive

PBAT/polypyrrole as a scaffold to direct nanohydroxyapatite electrodeposition. *RSC Adv* 2016;6:32615–23. <https://doi.org/10.1039/C6RA00889E>.

- [28] Muthuraj R, Misra M, Mohanty AK. Biodegradable biocomposites from poly(butylene adipate- *co* -terephthalate) and miscanthus: Preparation, compatibilization, and performance evaluation. *J Appl Polym Sci* 2017;134. <https://doi.org/10.1002/app.45448>.

# Capítulo 7 - Desarrollo de sobres activos para la conservación poscosecha de bananas

## Resumen

La conservación poscosecha de frutas constituye un desafío fundamental en la agroindustria, especialmente en productos climatéricos como la banana, cuya vida útil se ve limitada por procesos fisiológicos acelerados durante el almacenamiento. En este contexto, el desarrollo de sistemas de envasado activo constituye una alternativa para mitigar pérdidas y preservar la calidad del fruto.

Este capítulo presenta el diseño y la fabricación de sobres adsorbentes multicapa para contribuir a la conservación de bananas durante su almacenamiento. La formulación de estos sobres se basó en la integración de materiales poliméricos y adsorbentes seleccionados por sus propiedades funcionales y su compatibilidad con aplicaciones biodegradables.

Como componentes estructurales se emplearon membranas electroestiradas de PBAT, las cuales se integraron como capas intermedias o externas en diversas configuraciones de sobres, en combinación con películas de almidón termoplástico (TPS), obtenidas por extrusión y termocompresión, y friselina, un material no tejido, ligero e hidrofóbico de uso comercial. La fase adsorbente se conformó mediante mezclas de carbón activado y zeolita natural, materiales seleccionados por su capacidad para retener compuestos volátiles asociados al deterioro de frutas.

Los sobres se ensamblaron mediante termosellado, obteniendo unidades de  $5 \times 8$  cm con diferentes combinaciones de capas y adsorbentes, que se incorporaron en envases tipo clamshell con bananas para su almacenamiento durante 16 días. Se observaron diferencias entre los sistemas evaluados en cuanto a pérdida de peso, firmeza, color y variables fisiológicas del fruto. En particular, los sobres que contenían carbón activado y zeolita, conformados con una película de TPS y un mallado de PBAT (TPS/PBAT\_C+Z), así como aquellos con dos capas de friselina (Friselina\_C+Z), favorecieron la conservación de los atributos de calidad durante el periodo de almacenamiento.

**Palabras clave:** Adsorción; Frutas climatéricas; Poscosecha; Sobres activos

## 7.1. Introducción

La pérdida poscosecha de frutas y hortalizas representa una problemática crítica en los sistemas agroalimentarios, con consecuencias económicas, sociales y ambientales significativas. A nivel global, se estima que entre el 30 % y el 50 % de la producción frutícola no alcanza al consumidor final en condiciones óptimas, debido a daños físicos, alteraciones fisiológicas y procesos de deterioro acelerado durante el almacenamiento, transporte y comercialización [1,2]. Este fenómeno afecta de manera particular a las frutas climatéricas, como la banana (*Musa paradisiaca* L.), cuyo metabolismo activo poscosecha acelera su maduración y limita su vida útil [3].

Durante el almacenamiento, las bananas experimentan transformaciones físicas y bioquímicas, tales como el cambio de color de la cáscara, la pérdida de firmeza y la aparición de manchas o pudriciones [3]. Estos cambios comprometen no solo la apariencia visual del fruto, sino también su calidad sensorial y su aceptabilidad comercial [4,5]. Ante esta problemática, ha crecido el interés por estrategias de conservación poscosecha más eficientes y sostenibles.

En este contexto, los sobres adsorbentes constituyen una alternativa utilizada en la conservación poscosecha de frutas y hortalizas. Estos sobres, también denominados *sachets activos* o *bolsas funcionales*, son sistemas que contienen materiales capaces de interactuar con el entorno inmediato del producto, y que pueden insertarse en el interior del empaque primario o secundario [6,7]. Su función principal es modificar las condiciones microambientales mediante la adsorción de compuestos volátiles (como alcoholes, aldehídos y ácidos orgánicos), la captación de humedad o la liberación controlada de agentes funcionales [6,7]. El tamaño, el peso y la composición de los sobres pueden ajustarse en función de las características del producto a conservar, el volumen del empaque y la duración del transporte o almacenamiento. A nivel comercial existen sobres conteniendo materiales activos tales como carbón activado, sílica gel, alúmina, zeolitas, entre otros.

Los sobres activos pueden emplearse en cualquier etapa de la cadena de suministro, desde el embalaje en finca hasta el almacenamiento final. Diversos estudios han evaluado la eficacia de sobres funcionales basados en materiales adsorbentes para mejorar la conservación poscosecha de frutas. Syamsu y col. [8] evaluaron sobres de celulosa cargados con nanozeolita modificada con permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ), logrando extender la vida útil de bananas *Ambon* (*Musa paradisiaca*) almacenadas a 25 °C y 85% de humedad relativa. Sanches y col. [9], analizaron el efecto de sobres elaborados con tela no tejida (TNT) impregnados con  $\text{KMnO}_4$  en la conservación de *pinha* (*Annona squamosa* L.), observando una reducción en la pérdida de peso y una mejor conservación de la firmeza durante el almacenamiento. Por su parte, Álvarez-Hernández y col. [10]

desarrollaron sobres de polietileno de alta densidad (Tyvek®), cargados con sepiolita impregnada con  $\text{KMnO}_4$  y timol, los cuales permitieron inhibir el desarrollo de mohos y preservar la calidad de tomates *cherry*. Escobar y col. [11], diseñaron sobres de algodón poroso rellenos con limaduras de hierro y poliacrilato de sodio, que permitieron absorber humedad y oxígeno, logrando extender la vida útil del *lulo* (*Solanum quitoense*) hasta 25 días bajo condiciones de almacenamiento controladas.

A pesar de estos avances, la mayoría de los sobres disponibles en el mercado están elaborados con matrices plásticas sintéticas no biodegradables, como polietileno (PE), polipropileno (PP) o Tyvek®, lo que representa una limitación desde el punto de vista ambiental [12].

Este capítulo presenta el desarrollo, caracterización y evaluación de sobres adsorbentes biodegradables multicapa para la conservación poscosecha de bananas. Estos sobres fueron elaborados mediante la combinación de películas de TPS, membranas electroestiradas de PBAT y friselina como material de soporte comercial, junto con mezclas de carbón activado y zeolita natural. A lo largo del capítulo se describe el proceso de diseño, los materiales utilizados y las distintas configuraciones evaluadas.

## 7.2. Materiales y métodos

### 7.2.1. Materiales

Se emplearon bananas (*Musa paradisiaca L.*) en estado de madurez P1 (verde oscuro), siguiendo la escala de color establecida por SH Garcés-Moncayo y col. [13]. Las bananas fueron adquiridas en comercios locales de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires (Argentina). Se realizó una selección de los frutos de tamaño, peso y color uniformes. Posteriormente, los frutos fueron sometidos a un proceso de lavado y desinfección utilizando una solución de hipoclorito de sodio a una concentración de 100 mg L<sup>-1</sup>.

Las películas de almidón de papa se obtuvieron mediante un proceso de extrusión y termocompresión, detallado en el Capítulo 5, mientras que los mallados nanoestructurados de PBAT se fabricaron como se describió en el Capítulo 6. Adicionalmente, la friselina o spunbond fue suministrada por Normanbelmont (Buenos Aires, Argentina).

### 7.2.2. Adsorbentes empleados

Se emplearon dos tipos de materiales adsorbentes: carbón activado (CA) y zeolita natural, utilizados individualmente o en combinación. La selección de estos materiales responde a su complementariedad funcional en la eliminación de compuestos volátiles relacionados con la maduración y el deterioro de frutas [14,15].

#### 7.2.2.1. Carbón activado

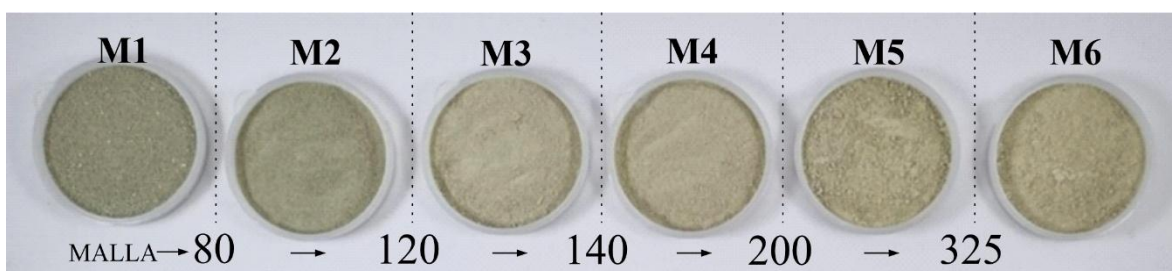
El carbón activado fue seleccionado por su alta capacidad para adsorber compuestos orgánicos volátiles apolares, incluyendo aldehídos y alcoholes derivados de la maduración y respiración de las frutas [16].

Se empleó carbón activado de origen vegetal (carbonilla de madera) suministrado por CarboClean S.A. (Córdoba, Argentina). Según la ficha técnica (Anexo A), este material presenta un área superficial específica de 615 m<sup>2</sup>/g un volumen de poro de 0.72 cm<sup>3</sup>/g, una humedad 3.9 %m/m y una densidad aparente 0.49 g/cm<sup>3</sup>.

El carbón activado fue tamizado usando una malla 325, seleccionándose partículas en el rango  $<45 \mu\text{m}$ . Posteriormente, se deshidrató en estufa a  $120^\circ\text{C}$  durante 2 horas y se almacenó en frascos herméticos hasta su uso.

#### 7.2.2.2. Zeolita natural

Se empleó zeolita natural en polvo de tipo clinoptilolita, suministrada por ZEOCOL S.A.S. (Quindío, Colombia) ficha técnica (Anexo B). Para su uso como adsorbente, la zeolita fue sometida a un proceso de reducción de tamaño mediante molienda en un Desintegrador Universal (24000 rpm, 60 s), seguida de tamizado secuencial con mallas estandarizadas (Figura 7-1).



**Figura 7-1.** Aspecto visual de la zeolita tamizada en las diferentes aberturas de malla.

Este procedimiento permitió obtener seis fracciones granulométricas, entre  $>180 \mu\text{m}$  y  $<45 \mu\text{m}$  (M1 a M6) (Tabla 7-1). Las fracciones con menor tamaño de partícula (M5 y M6) fueron seleccionadas para la formulación de los sobres, debido a su mayor superficie específica y eficiencia de adsorción, según lo descrito en estudios previos [17–20].

**Tabla 7-1.** Clasificación de muestras según el tamaño de partícula.

Muestra	Tamaño de partícula
M1	$x > 180\mu$
M2	$180\mu < x \leq 125\mu$
M3	$125\mu < x \leq 106\mu$
M4	$106\mu < x \leq 75\mu$
M5	$75\mu < x \leq 45\mu$
M6	$x \leq 45 \mu$

Posteriormente la zeolita natural fue modificada mediante un tratamiento térmico-  
alcalino (calcinación a 400 °C durante 4 h, seguido de activación con KOH 1 M por 48 h y una  
segunda calcinación).

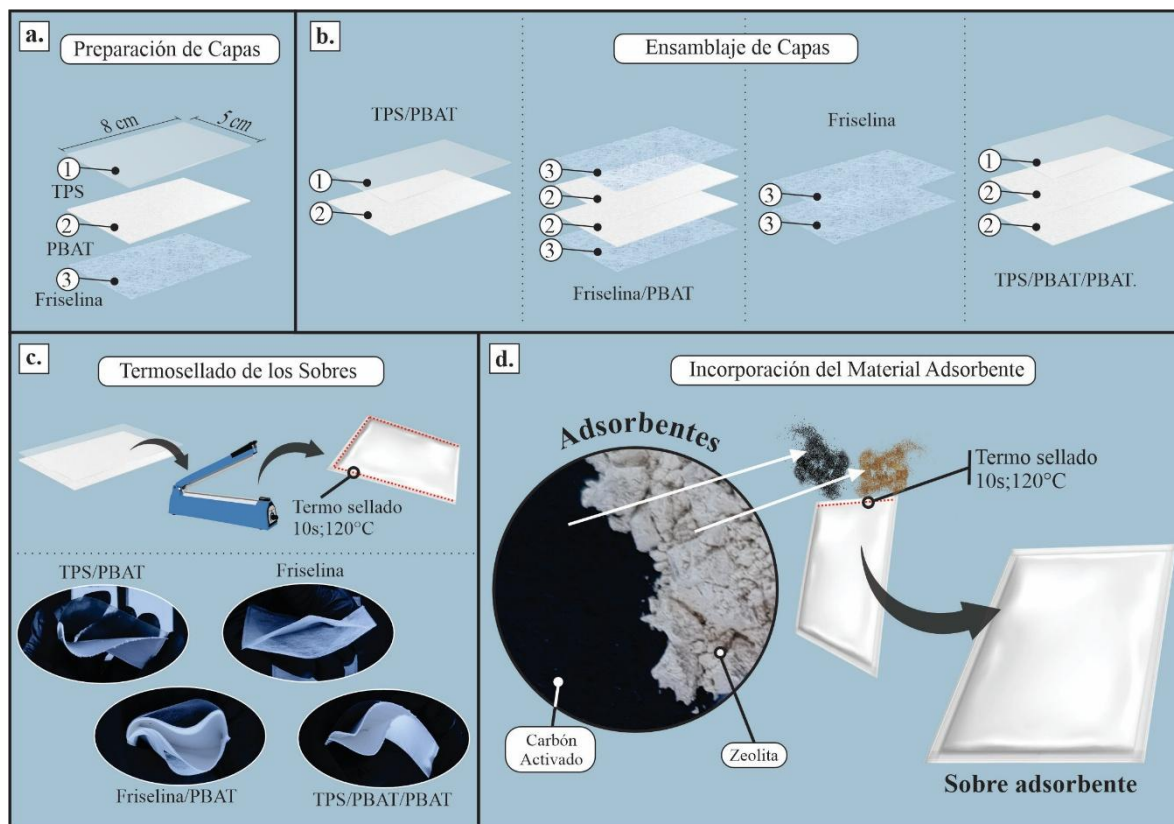
La elección de la zeolita se realizó teniendo en cuenta su reconocida capacidad para adsorber gases  
polares como el amoníaco y, en particular, el etileno, hormona vegetal clave en el proceso de  
maduración. Además, su estructura porosa y su capacidad de intercambio catiónico la convierten en  
un material eficaz para retener moléculas pequeñas y modular la atmósfera interna del empaque [16].  
Asimismo, se ha reportado que la modificación alcalina de zeolitas permite generar porosidad  
secundaria conectada con los microporos originales, [21,22].

La caracterización estructural y superficial de las zeolitas (naturales y modificadas) incluyó  
análisis morfológico (FE-SEM) y espectroscopía FTIR, cuyos resultados completos, micrografías y  
espectros se presentan en el Anexo C.

### **7.2.3. Fabricación de sobres adsorbentes**

El desarrollo de los sobres adsorbentes contempló una etapa de modelado digital tridimensional en  
Blender, orientada a definir la morfología, las proporciones y la disposición de las capas que  
componen cada sistema. Estas representaciones 3D permitieron visualizar y analizar el ensamblaje  
de las estructuras, facilitando la toma de decisiones en el proceso proyectual. A partir de los modelos  
generados, se elaboró en CorelDRAW la ilustración final que resume, de forma clara y técnica, las  
distintas fases de fabricación: desde la preparación y superposición de capas, hasta el termosellado y  
la incorporación de los materiales adsorbentes.

A partir de esta propuesta, se fabricaron sobres adsorbentes de 5 × 8 cm mediante un proceso de  
ensamblaje en varias capas, utilizando diferentes combinaciones de materiales y adsorbentes  
diseñados específicamente para la conservación de bananas. El procedimiento de fabricación se llevó  
a cabo siguiendo las etapas representadas en la Figura 7-2.



**Figura 7-2.** Esquema del proceso de fabricación y ensamblaje de sobres adsorbentes con diferentes combinaciones de materiales adsorbentes: Preparación de capas (a), Ensamble de capas (b), Termosellado de sobres (c), Incorporación del material adsorbente (d).

A continuación se describen cada una de las etapas de conformación de los sobres:

- A. **Preparación de las capas del sobre:** Cada tipo de sobre se compone de capas específicas de materiales poliméricos, tales como película de almidón termoplástico, mallados de nanofibras de PBAT, y friselina (Figura 7-2a). Las capas se prepararon previamente, asegurando que cada material estuviera en la forma y el tamaño adecuados para la posterior conformación del sobre.
- B. **Ensamblaje de capas:** En la Figura 7-2b se muestran cuatro tipos de sobres, cada uno con una configuración específica de capas basada en los materiales desarrollados. El sistema TPS/PBAT constaba de dos capas: una película de TPS y un mallado de PBAT. El sistema Friselina/PBAT constaba de cuatro capas: una capa de friselina, seguida de un mallado de PBAT, otra capa adicional de un mallado de PBAT, y finalmente una segunda capa de friselina. El sistema friselina estaba formado únicamente por dos capas de friselina. Por último, el sistema TPS/PBAT/PBAT presentaba una configuración de tres capas: una película de TPS seguida de dos capas consecutivas de un mallado de PBAT. Cada sistema se ilustra con un orden específico de capas

(Figura 7-2b), destacando las diferentes configuraciones empleadas en la fabricación de los sobres.

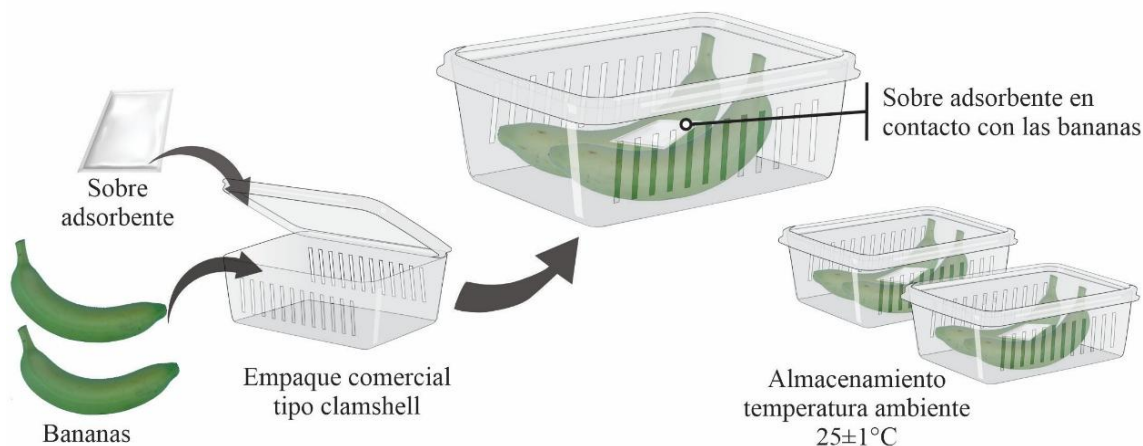
- C. **Termosellado de los sobres:** Después de ensamblar todas las capas, los sobres fueron termosellados para asegurar un cierre de los bordes (Figura 7-2c). Este proceso se llevó a cabo a una temperatura de 120°C durante 10 segundos, utilizando un equipo de termosellado comercial con tiempos controlados. El termosellado se realizó en tres de los cuatro lados del sobre, dejando uno de los lados abierto para agregar el contenido adsorbente posteriormente.
- D. **Incorporación del material adsorbente:** Cada sobre fue llenado con 5 g de material adsorbente (Figura 7-2d), compuesto por diferentes proporciones de carbón activado y zeolita. Las combinaciones específicas de materiales adsorbentes y sus proporciones del contenido % (p/p) para cada tipo de sobre se detallan en la Tabla 7-2.

**Tabla 7-2.** Configuración de capas, distribución y contenido de adsorbentes en los sobres.

Sistema	Capas del sobre	Adsorbente	Contenido % (p/p)
TPS/PBAT_C+Z	TPS; Adsorbente; PBAT.	Carbón; Zeolita	50;50
Friselina_C+Z	Friselina; Adsorbente; Friselina.	Carbón; Zeolita	50;50
Friselina/PBAT_C+Z	Friselina; PBAT; Adsorbente; PBAT;Friselina.	Carbón; Zeolita	50;50
TPS/PBAT/PBAT_C+Z	TPS; PBAT; Adsorbente; PBAT.	Carbón; Zeolita	50;50

#### 7.2.4. Envasado y almacenamiento de las bananas

Las bananas se empacaron en bandejas tipo clamshell, incorporando un sobre adsorbente en cada una. Cada bandeja contenía dos bananas, con una masa total de  $370 \pm 10$  gramos (Figura 7-3), y se almacenó a temperatura ambiente durante 16 días. Como referencia, se empleó una bandeja control sin sobres.



**Figura 7-3.** Esquema de almacenamiento de bananas en empaque con sobres adsorbentes a temperatura ambiente.

## 7.2.5. Evaluación de los atributos de calidad de las bananas durante el almacenamiento

Para evaluar la conservación de las bananas durante el almacenamiento, se monitorearon los siguientes atributos de calidad:

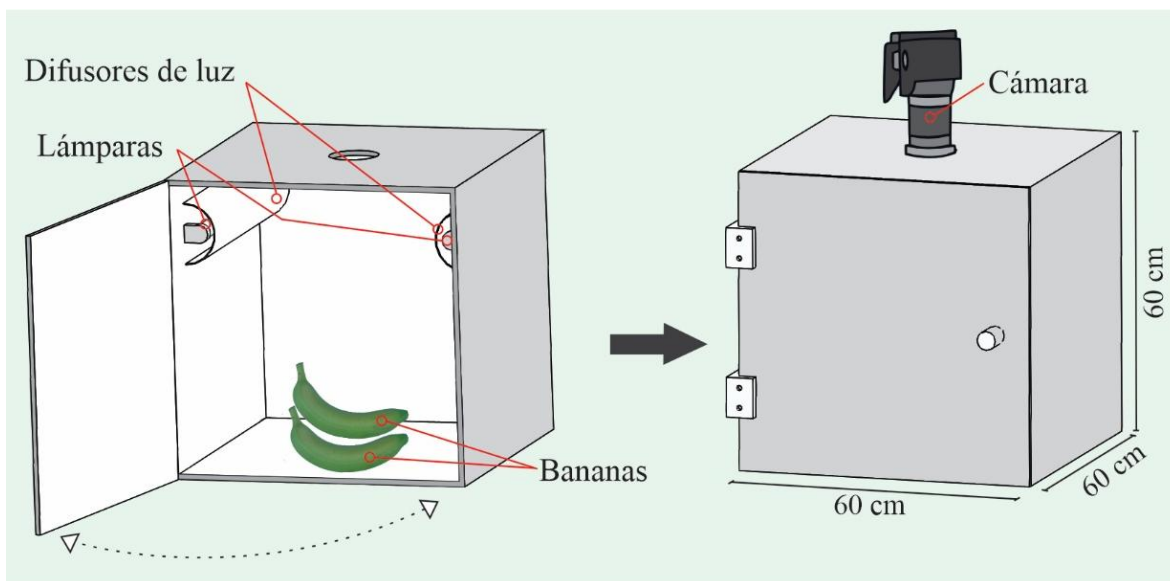
### 7.2.5.1. Apariencia visual y color

La captura de imágenes se realizó utilizando un sistema de iluminación controlada laterales (Figura 7-4). Las muestras fueron iluminadas mediante dos lámparas fluorescentes de luz natural (Philips, Buenos Aires, Argentina), de 12 W y 950 lm, con una temperatura de color de 6500 K. Las lámparas se ubicaron a ambos lados del interior de una caja de  $60 \times 60 \times 60$  cm, cuyas paredes internas eran completamente blancas. Para garantizar una iluminación uniforme, se emplearon difusores de luz cubriendo las lámparas en los laterales (Figura 7-4).

En la parte superior de la caja se instaló una cámara fotográfica, posicionada a 55 cm por encima de la muestra y en un ángulo perpendicular ( $90^\circ$ ). Los parámetros de captura fueron: resolución de 12.0 MP ( $4032 \times 3024$  píxeles), tiempo de exposición de  $1/90$  s, apertura  $f/1.8$  y sensibilidad ISO 50.

El color de las bananas se evaluó a partir de fotografías tomadas durante el almacenamiento, utilizando la aplicación móvil Color Picker (versión 7.9.0, Mikhail Gribanov). Esta herramienta permite identificar el color en imágenes mediante selección puntual o promediada, expresando los resultados en distintos espacios de color. Las lecturas se registraron en el espacio CIELab\*, donde  $L^*$

indica la luminosidad,  $a^*$  representa el eje rojo-verde (valores positivos indican enrojecimiento y negativos, verdor), y  $b^*$  el eje amarillo-azul (valores positivos indican amarillez y negativos, azul). Las mediciones se realizaron en la zona central de la cáscara, manteniendo condiciones constantes de iluminación y distancia para todas las imágenes.



**Figura 7-4.** Esquema de la configuración de la caja de luz para la captura de imágenes.

### 7.2.5.2. Pérdida de peso

La pérdida de peso de las frutas durante el almacenamiento se determinó pesando todos los envases de fruta al inicio del almacenamiento y cada día de análisis. La pérdida de peso (% PP) se calculó empleando la Ecuación 7-1.

$$\%PP = \left( \frac{m_0 - m_f}{m_0} \right) \times 100 \quad (7-1)$$

donde  $m_f$  es el peso en cada día de almacenamiento y  $m_0$  el peso inicial de cada muestra.

### 7.2.5.3. Firmeza

La firmeza de la pulpa se determinó utilizando un analizador de textura Brookfield CT3-100 (Middleboro, EE.UU.) equipado con una sonda de penetración estándar (5 mm de diámetro). Los resultados se expresaron como el promedio de al menos cinco mediciones.

### 7.2.5.4. Contenido de sólidos solubles totales y pH

Las muestras de fruta se trituraron utilizando una licuadora y se filtraron a través de papel de filtro para obtener el jugo de fruta. El contenido de sólidos solubles totales (SST) se midió en el jugo de fruta utilizando un refractómetro digital (0-85 °Brix) (MILWAUKEE MA871- Szeged, Hungría). Se evaluó el pH de las muestras de jugo de fruta utilizando un medidor de pH digital (Thermo Scientific Orion Versa Star Pro, Waltham, USA).

#### **7.2.5.5. Tasa de respiración y concentración de etileno**

La tasa de respiración y la producción de etileno ( $C_2H_4$ ) se midieron según el método reportado por Bhande y col. [23], con algunas modificaciones. Aproximadamente 380 g de bananas se depositaron durante 30 minutos a 25 °C dentro de recipientes herméticamente sellados de 2.5 L. Luego, se determinó la concentración de  $CO_2$  y  $C_2H_4$  utilizando un detector de dióxido de carbono (Mio Ddi SR-510, Buenos Aires, Argentina) y un medidor de gases (RM modelo C, Buenos Aires, Argentina), respectivamente. Los resultados de tasa de respiración se expresaron en  $mL\ kg^{-1}\ h^{-1}$  y la tasa de producción de etileno ( $C_2H_4$ ) en  $\mu L\ kg^{-1}\ h^{-1}$ .











#### **7.2.6. Análisis estadístico**

Se realizó un análisis estadístico como se indicó en la sección 2.3.

## **7.3. Resultados y discusión**

### **7.3.1. Cambios visuales y comportamiento del color en bananas almacenadas**

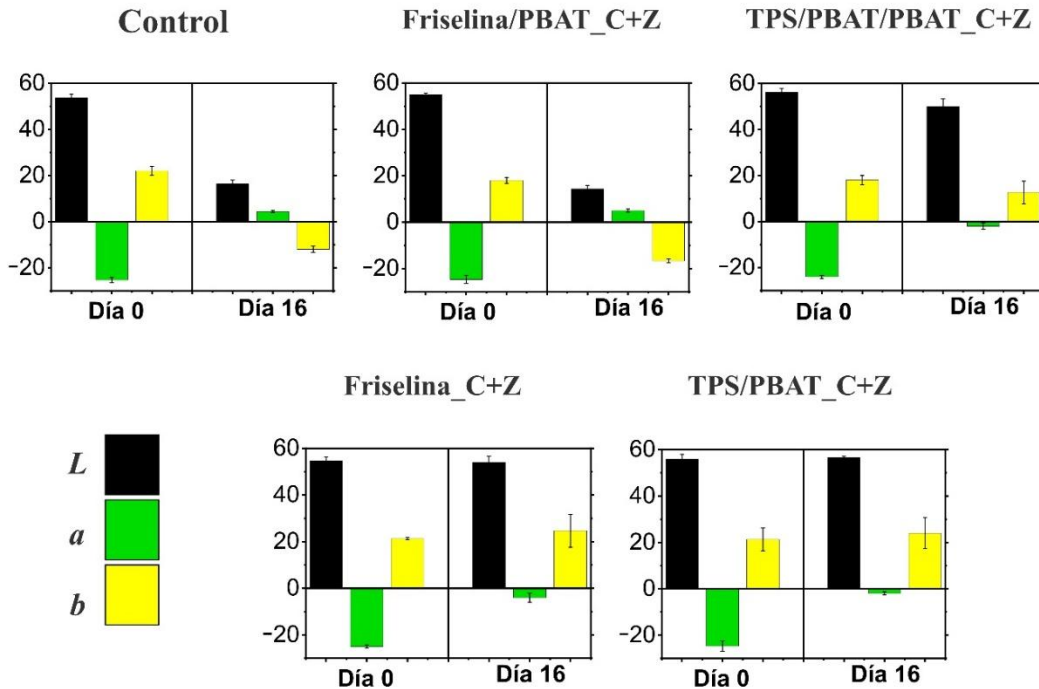
La Figura 7-5 muestra imágenes de las frutas control y las almacenadas con los diferentes sobres adsorbentes, tomadas al inicio y luego de 16 días de almacenamiento. Se observaron diferencias visuales en la coloración de la cáscara, asociadas con el estado de maduración de las frutas. Al inicio del almacenamiento, todas las muestras mostraron una coloración verde homogénea, mientras que al día 16 se observaron variaciones en la intensidad del color y en el oscurecimiento de la superficie.

Sistema de sobre	Día 0	Día 16
Control		
Friselina/PBAT_C+Z		
TPS/PBAT/PBAT_C+Z		
Friselina_C+Z		
TPS/PBAT_C+Z		

**Figura 7-5.** Cambios visuales de bananas almacenadas durante 16 días con diferentes sistemas de sobres adsorbentes. Control: sin sobre. TPS/PBAT\_C+Z: almidón termoplástico, PBAT y adsorbente. Friselina\_C+Z: friselina y adsorbente. Friselina/PBAT\_C+Z: friselina, PBAT y adsorbente. TPS/PBAT/PBAT\_C+Z: almidón termoplástico, doble capa de PBAT y adsorbente.

Además, al inicio del almacenamiento, todas las muestras mostraron valores negativos de  $a^*$ , lo cual indica una predominancia del tono verde característico de bananas inmaduras (Figura 7-6). La luminosidad ( $L^*$ ) se encontraba entre 50 y 60, valores característicos de una superficie opaca. El componente  $b^*$  mostró valores cercanos a 20, indicando una leve tendencia hacia el amarillo, lo cual concuerda con estudios previos sobre el color de plátanos verdes durante las etapas iniciales de maduración [24].

Luego de 16 días de almacenamiento, se observaron cambios en los parámetros de color, especialmente en los sistemas control y Friselina/PBAT\_C+Z (Figura 7-6). En estos casos, se observó una disminución en la luminosidad ( $L^*$ ), un incremento en los valores de  $a^*$  y una disminución de  $b^*$ . Estos cambios reflejan la aparición de colores más opacos, indicativos de un proceso avanzado de maduración o del inicio de la descomposición [25]. Estos cambios se deben, principalmente, a la descomposición de la clorofila, que junto con los carotenoides constituye el grupo principal de pigmentos responsables de la coloración de la cáscara de las bananas [26].

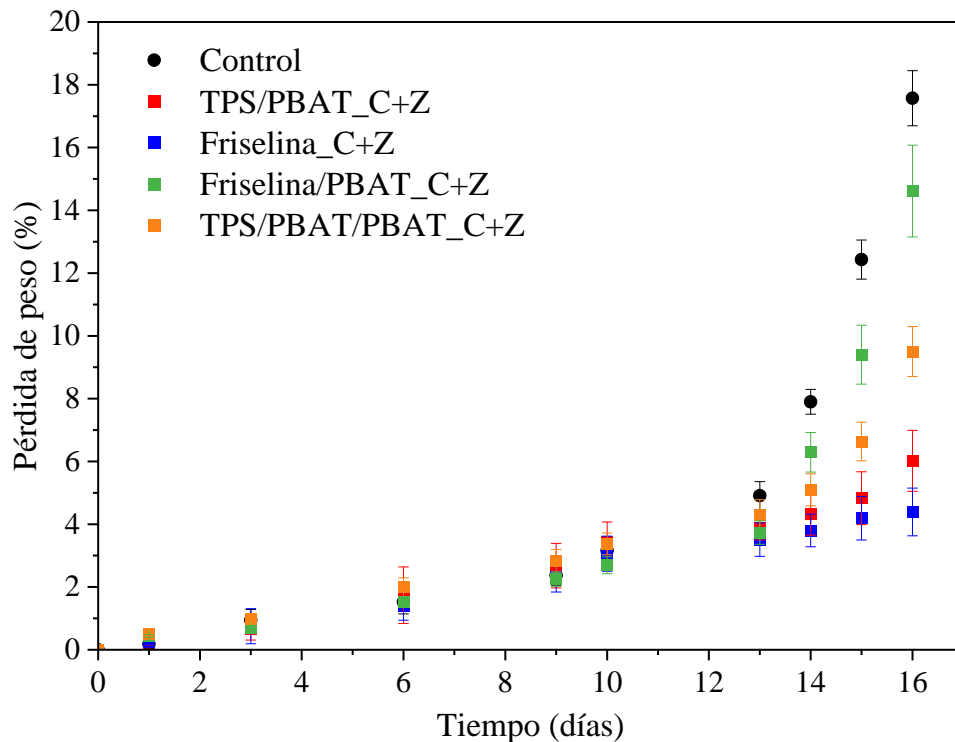


**Figura 7-6.** Cambios en la luminosidad y el color de las bananas al inicio y al final del periodo de almacenamiento con diferentes sistemas de sobres adsorbentes. Control: sin sobre. TPS/PBAT\_C+Z: almidón termoplástico, PBAT y adsorbente. Friselina\_C+Z: friselina y adsorbente. Friselina/PBAT\_C+Z: friselina, PBAT y adsorbente. TPS/PBAT/PBAT\_C+Z: almidón termoplástico, doble capa de PBAT y adsorbente.

Los sistemas TPS/PBAT/PBAT\_C+Z, Friselina\_C+Z y TPS/PBAT\_C+Z mostraron un comportamiento distinto (Figura 7-6). En estos tratamientos, la luminosidad se conservó en niveles similares al control, pero se observó una disminución en el valor de  $a^*$ , indicando una reducción del tono verde. Además, el valor de  $b^*$  aumentó, indicando una intensificación del color amarillo típico de bananas maduras. Estos resultados sugieren que dichos sistemas contribuyeron a ralentizar los cambios de color durante el proceso de maduración, probablemente al limitar el avance de procesos oxidativos y la degradación de pigmentos.

### 7.3.2. Pérdida de peso

En la Figura 7-7 se muestra el comportamiento de la pérdida de peso de las bananas durante los 16 días de almacenamiento. El tratamiento control presentó una pérdida de peso cercana al 18 % al final del almacenamiento, asociada a la deshidratación y deterioro del tejido vegetal [27,28].

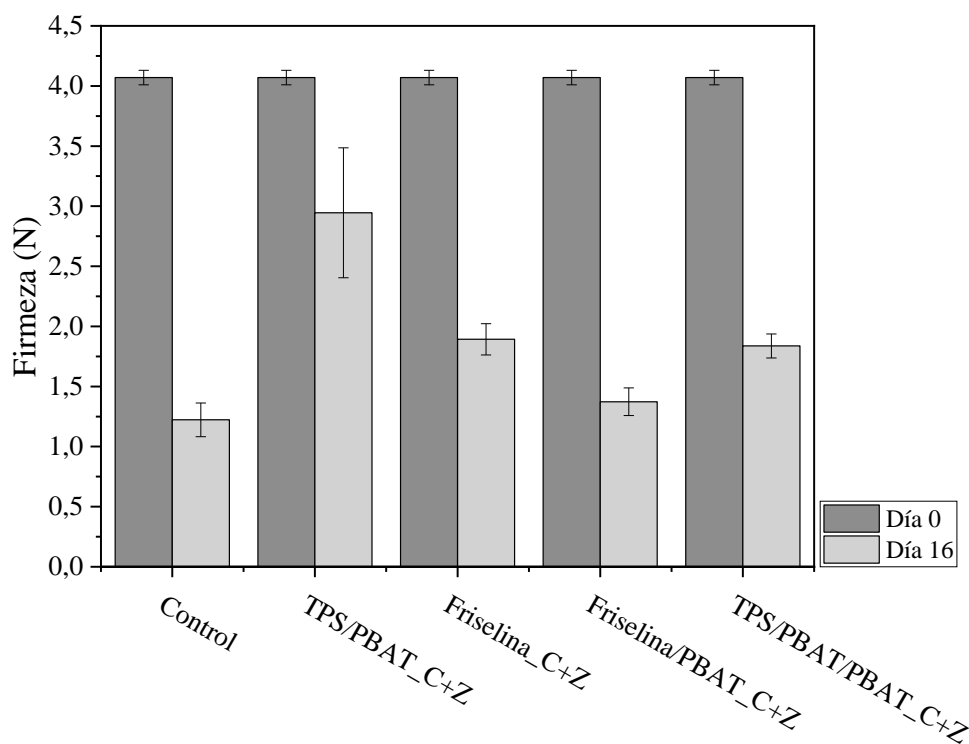


**Figura 7-7.** Comportamiento en la pérdida de peso de bananas almacenadas durante 16 días con diferentes sistemas de sobres adsorbentes. Control: sin sobre. TPS/PBAT\_C+Z: almidón termoplástico, PBAT y adsorbente. Friselina\_C+Z: friselina y adsorbente. Friselina/PBAT\_C+Z: friselina, PBAT y adsorbente. TPS/PBAT/PBAT\_C+Z: almidón termoplástico, doble capa de PBAT y adsorbente.

Por otro lado, los sistemas Friselina\_C+Z y TPS/PBAT\_C+Z mostraron pérdidas de peso menores (~5 %), lo que sugiere una mejor conservación de su contenido de agua. Esta retención podría estar atribuida a la capacidad de adsorción del sistema, alineado con estudios que reportan que la zeolita puede reducir la transpiración y respiración al influir sobre la composición gaseosa del entorno [29,30].

### 7.3.3. Firmeza

En la Figura 7-8 se muestran los valores firmeza de las bananas al inicio y luego de 16 días de almacenamiento. Las muestras control y el sistema Friselina/PBAT\_C+Z mostraron una disminución de la firmeza cercana al 75 %. Este comportamiento es coherente con la pérdida de peso descrita anteriormente (Figura 7-7). Estudios previos indican que la disminución de firmeza es un indicador común de la senescencia en frutas tropicales, especialmente en condiciones de almacenamiento sin control adecuado de humedad y gases [31].



**Figura 7-8.** Variación en la firmeza de las bananas de cada sistema al final del periodo de almacenamiento con diferentes sistemas de sobres adsorbentes. Control: sin sobre. TPS/PBAT\_C+Z: almidón termoplástico, PBAT y adsorbente. Friselina\_C+Z: friselina y adsorbente.

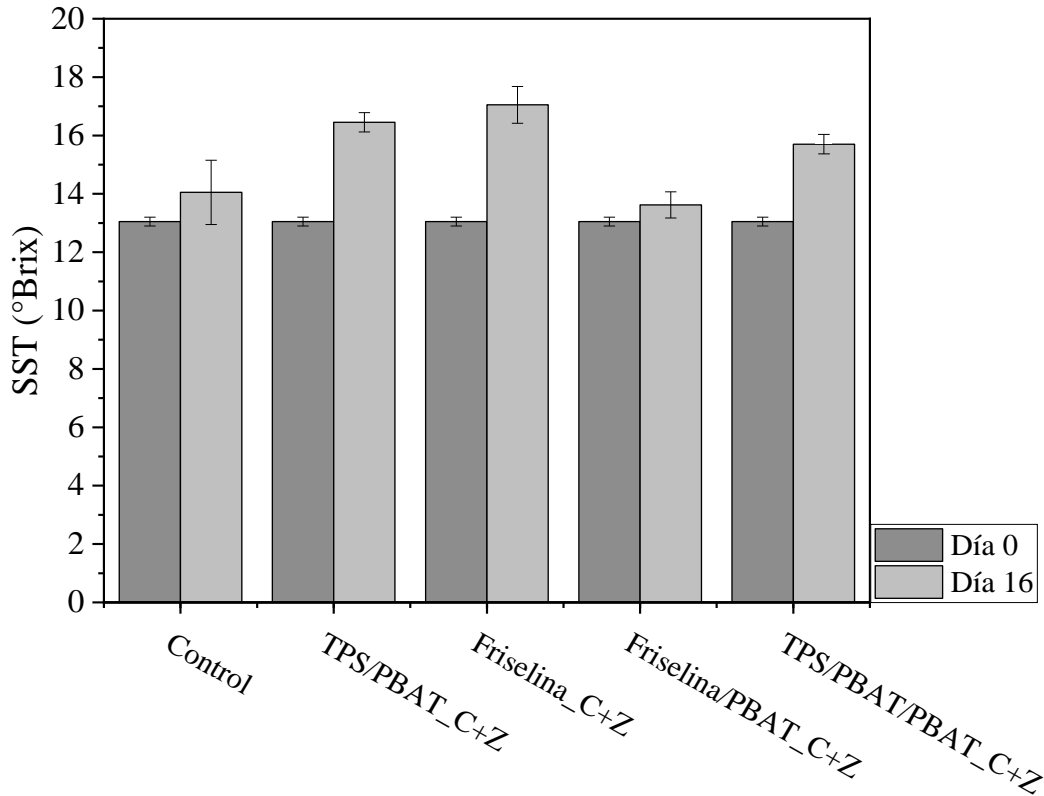
Friselina/PBAT\_C+Z: friselina, PBAT y adsorbente. TPS/PBAT/PBAT\_C+Z: almidón termoplástico, doble capa de PBAT y adsorbente.

Los sistemas Friselina\_C+Z y TPS/PBAT/PBAT\_C+Z redujeron la firmeza de las frutas en un 57%, mientras que el sistema TPS/PBAT\_C+Z la pérdida de firmeza fue del 25%. Estos resultados son coherentes con los datos de pérdida de peso, que evidenciaron una mejor retención de humedad en los sistemas más efectivos.

Estudios previos han demostrado que la utilización de empaques biodegradables con materiales activos puede reducir el ablandamiento del fruto durante el almacenamiento. En este sentido, Ding y col. [32], reportaron una mayor firmeza en plátanos envasados con películas de PLA/PBAT/TPS funcionalizadas con ácido salicílico, mientras que Maldonado y col. [33], observaron que películas con nano-TiO<sub>2</sub> lograron mantener la textura de la pulpa al limitar la exposición al etileno.

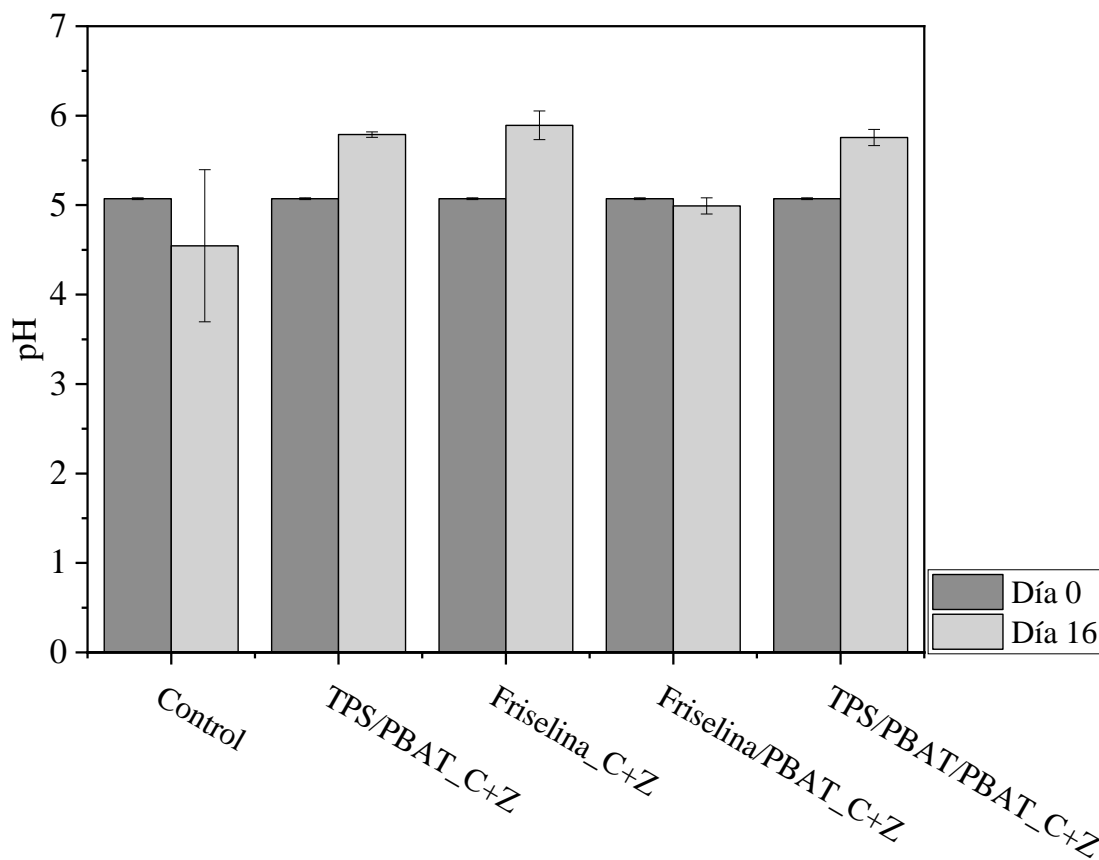
#### **7.3.4. pH y sólidos solubles totales**

En la Figura 7-9 muestra los cambios en el contenido de sólidos solubles totales de bananas al final del período de almacenamiento con diferentes sistemas de sobres adsorbentes. En todos los sistemas evaluados se observó un incremento en el contenido de sólidos solubles totales (°Brix), comportamiento característico del desarrollo del proceso de maduración de frutas, en el cual los almidones se transforman en azúcares simples [34].



**Figura 7-9.** Cambios en el contenido de sólidos solubles totales (°Brix) de bananas al final del período de almacenamiento con diferentes sistemas de sobres adsorbentes. Control: sin sobre. TPS/PBAT\_C+Z: almidón termoplástico, PBAT y adsorbente. Friselina\_C+Z: friselina y adsorbente. Friselina/PBAT\_C+Z: friselina, PBAT y adsorbente. TPS/PBAT/PBAT\_C+Z: almidón termoplástico, doble capa de PBAT y adsorbente.

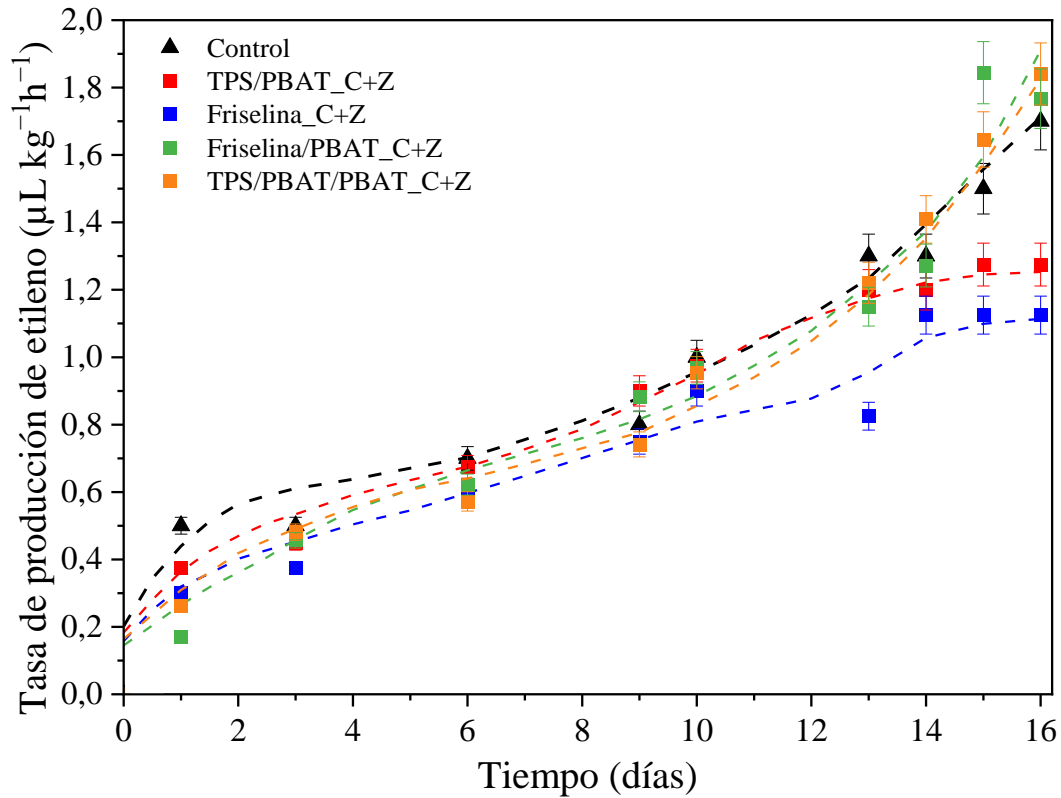
Por otro lado, los sistemas de TPS/PBAT\_C+Z, Friselina\_C+Z y TPS/PBAT/PBAT\_C+Z mostraron un aumento en los valores de pH al final del almacenamiento (Figura 7-10). En contraste, el sistema control mostró una disminución del pH desde 5.5 hasta 4.5 al día 16, lo cual podría atribuirse a la degradación del fruto provocada por una mayor actividad microbiana [35,36].



**Figura 7-10.** Cambios en el pH de bananas al final del período de almacenamiento con diferentes sistemas de sobres adsorbentes. Control: sin sobre. TPS/PBAT\_C+Z: almidón termoplástico, PBAT y adsorbente. Friselina\_C+Z: friselina y adsorbente. Friselina/PBAT\_C+Z: friselina, PBAT y adsorbente. TPS/PBAT/PBAT\_C+Z: almidón termoplástico, doble capa de PBAT y adsorbente.

### 7.3.5. Producción de etileno y tasa de respiración

En la Figura 7-11 se muestra el comportamiento de la tasa de producción de etileno en las bananas durante el periodo de almacenamiento. Durante los primeros 9 días, no se observaron diferencias entre los sistemas con sobres adsorbentes y el control. Sin embargo, hacia el final del almacenamiento, los sistemas Friselina\_C+Z y TPS/PBAT\_C+Z presentaron niveles de producción de etileno inferiores a los del grupo control. Estos resultados sugieren que el uso de capas de friselina o TPS/PBAT, combinadas con carbón activado y zeolita, fue más efectivo en la captura de etileno, lo cual concuerda con estudios previos sobre el uso de materiales adsorbentes para el control de este gas durante el almacenamiento poscosecha [37,38].

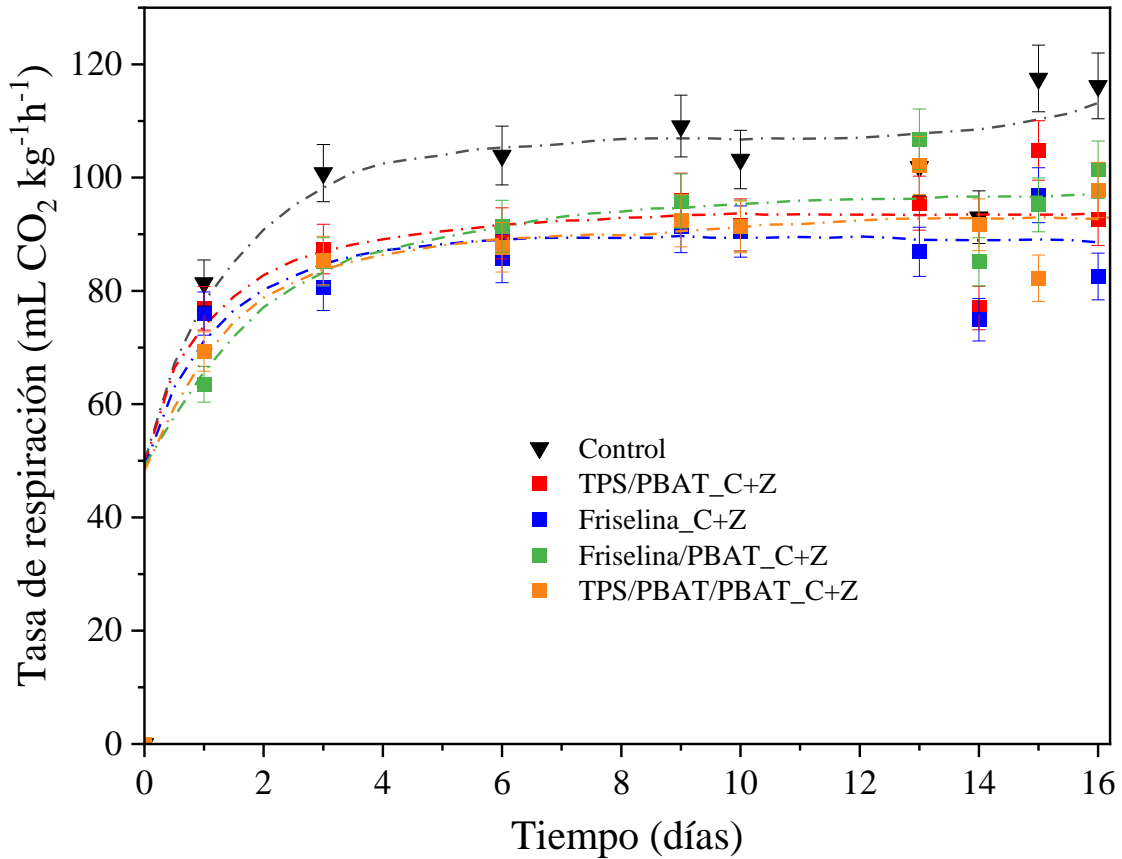


**Figura 7-11.** Tasa de producción de etileno en bananas almacenadas con diferentes sistemas de sobres adsorbentes. Control: sin sobre. TPS/PBAT\_C+Z: almidón termoplástico, PBAT y adsorbente. Friselina\_C+Z: friselina y adsorbente. Friselina/PBAT\_C+Z: friselina, PBAT y adsorbente. TPS/PBAT/PBAT\_C+Z: almidón termoplástico, doble capa de PBAT y adsorbente. Las líneas punteadas se presentan como guía visual para ilustrar la tendencia.

La Figura 7-12 muestra la evolución de la tasa de respiración en bananas almacenadas con diferentes sistemas de sobres adsorbentes. En todos los tratamientos se observó un aumento inicial en la producción de CO<sub>2</sub> durante los primeros días de almacenamiento, seguido de una tendencia a la estabilización. El sistema control (sin sobre) presentó las tasas de respiración más elevadas a lo largo de todo el período, indicando una mayor actividad metabólica [39,40].

Por el contrario, los sistemas que incorporaron materiales adsorbentes mostraron un comportamiento similar entre sí, con tasas de respiración moderadas en comparación con el control. Esta reducción relativa en la producción de CO<sub>2</sub> sugiere una desaceleración del metabolismo respiratorio de las

frutas, lo cual se correlaciona con una menor producción de etileno, una mayor retención de firmeza y una mejor apariencia visual al final del almacenamiento.



**Figura 7-12.** Tasa de respiración en bananas almacenadas con diferentes sistemas de sobres adsorbentes. Control: sin sobre. TPS/PBAT\_C+Z: almidón termoplástico, PBAT y adsorbente. Friselina\_C+Z: friselina y adsorbente. Friselina/PBAT\_C+Z: friselina, PBAT y adsorbente. TPS/PBAT/PBAT\_C+Z: almidón termoplástico, doble capa de PBAT y adsorbente. Las líneas punteadas se presentan como guía visual para ilustrar la tendencia.

## 7.4. Conclusiones

El almacenamiento de bananas con sistemas de sobres adsorbentes evidenció diferencias significativas en la evolución de parámetros de calidad respecto al control. Los cambios de color indicaron que los sistemas TPS/PBAT/PBAT\_C+Z (una película de almidón termoplástico y dos capas consecutivas de mallados de PBAT con mezcla de carbón activado y zeolita), Friselina\_C+Z (dos capas friselina con mezcla de carbón activado y zeolita) y TPS/PBAT\_C+Z (una película de almidón termoplástico y una capa de mallado de PBAT con mezcla de carbón activado y zeolita) retardaron la pérdida de la coloración verde y la aparición de tonalidades opacas, lo que sugiere una ralentización de los procesos oxidativos y de degradación de pigmentos. En concordancia, estos tratamientos mostraron menores pérdidas de peso ( $\approx 5\%$ ) y reducciones más moderadas de firmeza, asociadas a una mejor retención de humedad y a la limitación de procesos de ablandamiento típicos de la senescencia.

Los sistemas Friselina\_C+Z y TPS/PBAT\_C+Z presentaron menores niveles de producción de etileno al final del almacenamiento, indicando una mayor capacidad de adsorción de este gas. De forma complementaria, todos los sistemas con adsorbentes redujeron la tasa de respiración respecto al control, correlacionándose con una menor producción de etileno y una preservación más prolongada de la firmeza y la apariencia visual.

## Referencias

- [1] Bancal V, Ray RC. Overview of Food Loss and Waste in Fruits and Vegetables: From Issue to Resources. *Fruits and Vegetable Wastes*, Singapore: Springer Nature Singapore; 2022, p. 3–29. [https://doi.org/10.1007/978-981-16-9527-8\\_1](https://doi.org/10.1007/978-981-16-9527-8_1).
- [2] Karoney EM, Molelekoa T, Bill M, Siyoum N, Korsten L. Global research network analysis of fresh produce postharvest technology: Innovative trends for loss reduction. *Postharvest Biol Technol* 2024;208:112642. <https://doi.org/10.1016/J.POSTHARVBIO.2023.112642>.
- [3] Sugianti C, Imaizumi T, Thammawong M, Nakano K. Recent Postharvest Technologies in the Banana Supply Chain. *Reviews in Agricultural Science* 2022;10:123–37. [https://doi.org/10.7831/ras.10.0\\_123](https://doi.org/10.7831/ras.10.0_123).
- [4] Giuggioli NR, Ollani S, Zanchini R, Danielle B, Sparacino A, Massaglia S, et al. The appeal of bananas: A qualitative sensory analysis and consumers' insights into tropical fruit consumption in Italy. *J Agric Food Res* 2024;16:101110. <https://doi.org/10.1016/J.JAFR.2024.101110>.
- [5] Regmi P, Bagale P, Pokhrel S, Subedi D. REVIEW ON: TECHNIQUES TO MAINTAIN QUALITY AND POST-HARVEST SHELF- LIFE OF BANANA FRUITS. *Tropical Agrobiodiversity* 2024;5:26–9. <https://doi.org/10.26480/trab.01.2024.26.29>.
- [6] Karate M, Bakane P, Sangekar V, Khobragade U. A Review on Recent Advances of Packaging in Food Industry. *International Journal of Horticulture, Agriculture and Food Science* 2024;8:18–25. <https://doi.org/10.22161/ijhaf.8.2.3>.
- [7] Verdulín. Sobres de Verdulín. Verdulín 2025.
- [8] Syamsu K, Warsiki E, Yuliani S, Widayanti S. Nano Zeolite-KMnO<sub>4</sub> as Ethylene Adsorber in Active Packaging of Horticulture Products (*Musa Paradisiaca*). *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research (IJSBAR)* 2016;30:93–103.
- [9] Sanches AG, Da Silva MB, Silva Moreira EG, Dos Santos EX, Menezes KRP, Cordeiro CAM. Ethylene absorber (KMnO<sub>4</sub>) in postharvest quality of pinha (*Anona squamosa* L.). *Emir J Food Agric* 2019:605. <https://doi.org/10.9755/ejfa.2019.v31.i8.1992>.
- [10] Álvarez-Hernández MH, Martínez-Hernández GB, Castillejo N, Martínez JA, Artés-Hernández F. Development of an antifungal active packaging containing thymol and an

- ethylene scavenger. Validation during storage of cherry tomatoes. *Food Packag Shelf Life* 2021;29:100734. <https://doi.org/10.1016/J.FPSL.2021.100734>.
- [11] Escobar HJ, Garavito J, Castellanos DA. Development of an active packaging with an oxygen scavenger and moisture adsorbent for fresh lulo (*Solanum quitoense*). *J Food Eng* 2023;349:111484. <https://doi.org/10.1016/J.JFOODENG.2023.111484>.
- [12] Ochi D, Yassue-Cordeiro PH, Severino P, Yoshida CMP, da Silva CF. Biopolymers applied as ethylene-scavenging films and coatings. *Biopolymer Membranes and Films: Health, Food, Environment, and Energy Applications* 2020:553–73. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818134-8.00023-7>.
- [13] Nannyonga S, Bakalis S, Andrews J, Mugampoza E, Gkatzionis K. Mathematical modelling of color, texture kinetics and sensory attributes characterisation of ripening bananas for waste critical point determination. *J Food Eng* 2016;190:205–10. <https://doi.org/10.1016/J.JFOODENG.2016.06.006>.
- [14] Amarasena L, Weerasooriya R, Bandara A, Jayarathna L. Exploring depletion of volatile organic compounds (VOCs) in the air using Faujasite zeolite catalysts from fundamental to advanced. *Discover Atmosphere* 2024;2:9. <https://doi.org/10.1007/s44292-024-00013-7>.
- [15] Pathak N, Mahajan P V. Ethylene Removal From Fresh Produce Storage: Current Methods and Emerging Technologies. *Reference Module in Food Science* 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.22330-5>.
- [16] Jiang Y, Liu Z, Peydayesh M, Zhang B, Jia X, Huang Q. Ethylene control in fruit quality assurance: A material science perspective. *Aggregate* 2024;5. <https://doi.org/10.1002/agt2.565>.
- [17] Kumar PS, Korving L, van Loosdrecht MCM, Witkamp GJ. Adsorption as a technology to achieve ultra-low concentrations of phosphate: Research gaps and economic analysis. *Water Res X* 2019;4:100029. <https://doi.org/10.1016/J.WROA.2019.100029>.
- [18] Pernyeszi T, Farkas R, Kovács J. Methylene Blue Adsorption Study on Microcline Particles in the Function of Particle Size Range and Temperature. *Minerals* 2019;9:555. <https://doi.org/10.3390/min9090555>.

- [19] Inglezakis VJ, Grigoropoulou H. Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors. *J Hazard Mater* 2004;112:37–43. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2004.02.052>.
- [20] M.A. Barakat. Adsorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions on Synthetic Zeolite. *Res J Environ Sci* 2008;2:13–22. <https://doi.org/10.3923/rjes.2008.13.22>.
- [21] Oliveira DS, Lima RB, Pergher SBC, Caldeira VPS. Hierarchical Zeolite Synthesis by Alkaline Treatment: Advantages and Applications. *Catalysts* 2023;13:316. <https://doi.org/10.3390/catal13020316>.
- [22] Shenoy S, Pathak N, Molins A, Toncheva A, Schouw T, Hemberg A, et al. Impact of relative humidity on ethylene removal kinetics of different scavenging materials for fresh produce industry. *Postharvest Biol Technol* 2022;188:111881. <https://doi.org/10.1016/J.POSTHARVBIO.2022.111881>.
- [23] Bhande SD, Ravindra MR, Goswami TK. Respiration rate of banana fruit under aerobic conditions at different storage temperatures. *J Food Eng* 2008;87:116–23. <https://doi.org/10.1016/J.JFOODENG.2007.11.019>.
- [24] Ringer T, Blanke M. Non-invasive, real time in-situ techniques to determine the ripening stage of banana. *Journal of Food Measurement and Characterization* 2021;15:4426–37. <https://doi.org/10.1007/s11694-021-01009-2>.
- [25] Schneider R, Mercante LA, Andre RS, Brandão H de M, Mattoso LHC, Correa DS. Biocompatible electrospun nanofibers containing cloxacillin: Antibacterial activity and effect of pH on the release profile. *React Funct Polym* 2018;132:26–35. <https://doi.org/10.1016/J.REACTFUNCTPOLYM.2018.09.001>.
- [26] Pérez Hernández JB, Remy S, Swennen R, Sági L. Banana (*Musa spp.*). *Methods Mol Biol* 2011;344:216–244e. <https://doi.org/10.1533/9780857092762.216>.
- [27] Hailu M, Seyoum Workneh T, Belew D. Effect of packaging materials on shelf life and quality of banana cultivars (*Musa spp.*). *J Food Sci Technol* 2014;51:2947–63. <https://doi.org/10.1007/s13197-012-0826-5>.
- [28] Umezuruike Linus Opara Rashid Al-Yahyai NA-WFASMA-AAM, Al-Mahdouri A. Postharvest Responses of ‘Malindi’ Cavendish Banana to Various Storage Conditions.

- International Journal of Fruit Science 2013;13:373–88.  
<https://doi.org/10.1080/15538362.2013.748378>.
- [29] Marzano-Barreda LA, Yamashita F, Bilck AP. Effect of biodegradable active packaging with zeolites on fresh broccoli florets. *J Food Sci Technol* 2021;58:197–204.  
<https://doi.org/10.1007/s13197-020-04529-9>.
- [30] Hanula M, Pogorzelska-Nowicka E, Pogorzelski G, Szpicer A, Wojtasik-Kalinowska I, Wierzbicka A, et al. Active Packaging of Button Mushrooms with Zeolite and Açai Extract as an Innovative Method of Extending Its Shelf Life. *Agriculture* 2021;11.  
<https://doi.org/10.3390/agriculture11070653>.
- [31] Tzeng J-H, Weng C-H, Huang J-W, Shiesh C-C, Lin Y-H, Lin Y-T. Application of palladium-modified zeolite for prolonging post-harvest shelf life of banana. *J Sci Food Agric* 2019;99:3467–74. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jsfa.9565>.
- [32] Ding J, Hao Y, Liu B, Chen Y, Li L. Development and Application of Poly (Lactic Acid)/Poly (Butylene Adipate-Co-Terephthalate)/Thermoplastic Starch Film Containing Salicylic Acid for Banana Preservation. *Foods* 2023;12:3397. <https://doi.org/10.3390/foods12183397>.
- [33] Maldonado A, Aguilar T, Hauser C, Wehnert G, Söthje D, Schlachter H, et al. Ethylene Scavenging Films Based on Ecofriendly Plastic Materials and Nano-TiO<sub>2</sub>: Preparation, Characterization, and In Vivo Evaluation. *Polymers (Basel)* 2024;16:853.  
<https://doi.org/10.3390/polym16060853>.
- [34] Soltani M, Alimardani R, Omid M. Evaluating banana ripening status from measuring dielectric properties. *J Food Eng* 2011;105:625–31.  
<https://doi.org/10.1016/J.JFOODENG.2011.03.032>.
- [35] Ansari MS, Basri R, Shekhawat SS. Insect Pests Infestation During Field and Storage of Fruits and Vegetables. In: Malik A, Erginkaya Z, Erten H, editors. *Health and Safety Aspects of Food Processing Technologies*, Cham: Springer International Publishing; 2019, p. 121–207.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-030-24903-8\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-030-24903-8_7).
- [36] Raybaudi-Massilia RM, Mosqueda-Melgar J, Soliva-Fortuny R, Martín-Belloso O. Control of Pathogenic and Spoilage Microorganisms in Fresh-cut Fruits and Fruit Juices by Traditional and Alternative Natural Antimicrobials. *Compr Rev Food Sci Food Saf* 2009;8:157–80.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2009.00076.x>.

- [37] Zhang H, Han M, Xie Y, Wang M, Cao C. Application of ethylene-regulating packaging in post-harvest fruits and vegetables storage: A review. *Packaging Technology and Science* 2022;35:461–71. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pts.2644>.
- [38] Cisneros L, Gao F, Corma A. Silver nanocluster in zeolites. ADSORPTION of ETHYLENE traces for fruit preservation. *Microporous and Mesoporous Materials* 2019;283:25–30. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2019.03.032>.
- [39] Sharma S, Sharma RR, Pal RK, Jhalegar MdJ, Singh J, Srivastav M, et al. Ethylene absorbents influence fruit firmness and activity of enzymes involved in fruit softening of Japanese plum (*Prunus salicina* Lindell) cv. Santa Rosa. *Fruits* 2012;67:257–66. <https://doi.org/DOI:10.1051/fruits/2012021>.
- [40] Sun Y, Shi Z, Jiang Y, Zhang X, Li X, Li F. Effects of preharvest regulation of ethylene on carbohydrate metabolism of apple (*Malus domestica* Borkh cv. Starkrimson) fruit at harvest and during storage. *Sci Hort* 2021;276:109748. <https://doi.org/10.1016/J.SCIENTA.2020.109748>.

## **Capítulo 8 - Obtención de películas de almidón/PBAT para su aplicación en la agroindustria. Liberación de fertilizantes usando como modelo urea**

### **Resumen**

La transición hacia películas de uso agrícola biodegradables exige formulaciones escalables que igualen el desempeño de los plásticos convencionales y, al mismo tiempo, eviten reactivos tóxicos. En este trabajo se presenta una mezcla TPS-PBAT procesada por extrusión, 100 % libre de disolventes, compatibilizada simultáneamente con ácido cítrico, estearato de glicerilo y PEG-400, una combinación no explorada previamente. El compatibilizante ternario produjo una mezcla macroscópicamente uniforme, duplicó la rigidez (módulo de Young  $17.3 \pm 0.9$  MPa frente a  $8.2 \pm 0.4$  MPa del TPS) y estabilizó la hidrofobicidad superficial (ángulo de contacto =  $63 \pm 6^\circ$  durante  $\geq 25$  s), todo esto sin perder transparencia y bloqueo  $> 99$  % de la radiación UV-B/C. La incorporación de PBAT no comprometió la biodegradabilidad: ambas películas alcanzaron un 87 % de mineralización en compost industrial tras 100 días y un 62 % en suelo tras 30 días, sin ecotoxicidad para plántulas de tomate. El análisis termogravimétrico reveló una miscibilidad parcial TPS-PBAT ( $\sim 3$  % p/p) promovida por el trío compatibilizante, hallazgo confirmado por SEM.

Como prueba de concepto, se formuló una variante del material con la incorporación de un fertilizante modelo (urea al 5%) para evaluar su potencial como sistema de liberación controlada. Las películas cargadas con urea liberaron el 80 % del nutriente en 13 días y luego se estabilizaron. Este trabajo acorta la brecha entre las mezclas de TPS a escala de laboratorio y los requisitos industriales mediante una ruta de compatibilización multicomponente “verde”, aporta relaciones cuantitativas estructura-propiedad y valida funcionalidades relevantes en campo. El proceso se basa en extrusoras estándar, lo que facilita su adopción global en el sector de plásticos agrícolas.

**Palabras clave:** Agroindustria; Biodegradable; Fertilizante; Liberación controlada; PBAT; TPS

## **8.1. Introducción**

Los plásticos biodegradables ofrecen una solución prometedora a la contaminación provocada por los plásticos convencionales, especialmente en la agricultura, donde su uso intensivo en películas de acolchado, invernaderos y envases contribuye a la contaminación ambiental [1,2]. Sin embargo, los elevados costos y las propiedades mecánicas y funcionales inferiores de las alternativas biodegradables limitan su utilización en muchas aplicaciones. Las mezclas poliméricas han surgido como una estrategia viable que equilibra costo y desempeño al combinar las ventajas de distintos materiales para generar alternativas más versátiles [3,4].

El almidón termoplástico (TPS) es uno de los polímeros biodegradables más prometedores debido a su abundancia, bajo costo y carácter renovable [5]. Procedente de fuentes naturales de almidón, el TPS es biodegradable en múltiples condiciones ambientales, incluido el suelo y el agua [6,7]. Además, presenta buena procesabilidad, lo que lo convierte en una alternativa idónea a los plásticos convencionales. El TPS se puede modificar fácilmente mediante la adición de plastificantes, que aumentan su flexibilidad y reducen su fragilidad, ampliando su rango de aplicaciones industriales [8]. No obstante, su sensibilidad a la humedad y su menor resistencia mecánica y estabilidad térmica con respecto a los plásticos tradicionales [5,9] restringen su uso extensivo. Estas limitaciones ponen de manifiesto la necesidad de estrategias de mejora, como la incorporación de nanorrefuerzos [10], la mezcla con otros polímeros [11,12] o la combinación de ambas [13].

Por su parte, el poli(butilén adipato-co-tereftalato) (PBAT) no presenta la sensibilidad a la humedad ni las limitaciones mecánicas del TPS [14]. El PBAT es un polímero flexible y biodegradable que exhibe propiedades mecánicas y estabilidad térmica comparables a las de los plásticos convencionales [15]. Debido a su biodegradabilidad en suelo, es adecuado para aplicaciones en las que se desea degradación posconsumo. Sin embargo, su alto costo y origen no renovable son desventajas importantes. Mezclar PBAT con materiales biodegradables como el TPS representa una vía prometedora para equilibrar desempeño y costo [3]. Se han propuesto múltiples formulaciones de TPS/PBAT para diversas aplicaciones, con potencial para la liberación de ingredientes activos [16–20]. No obstante, la incompatibilidad inherente entre ambos polímeros suele dar lugar a separación de fases y a un desempeño comprometido del material.

Se han empleado diversos entrecruzantes para enlazar químicamente las fases TPS y PBAT, logrando mejoras significativas en la resistencia a la tracción y la elongación a la rotura [21–23]. Sin embargo, este enfoque incrementa la complejidad y el costo de producción y, con frecuencia, implica el uso de sustancias químicas perjudiciales para el medio ambiente y la salud. También se han utilizado

nanomateriales para mejorar las propiedades mecánicas y de barrera mediante una dispersión de fases más fina y homogénea [24–30]; sin embargo, estas estrategias son efectivas solo cuando el contenido de almidón es inferior al 50 %. Además, la incorporación de nanorrefuerzos añade una etapa de procesamiento adicional y, en algunos casos, requiere sustancias nocivas, lo que complica su aplicación a gran escala [31].

Otra estrategia consiste en emplear almidones modificados para mejorar la compatibilidad TPS/PBAT [18,32]. Entre ellos se encuentran el almidón nativo, hidroxipropilado, acetilado y octenil-succinilado. No obstante, los incrementos de hidrofobicidad suelen ser insuficientes, especialmente con altos contenidos de TPS [32]. Para superar esta limitación, algunos autores han propuesto recubrir la mezcla TPS/PBAT con PBAT, mejorando la resistencia al agua y el desempeño mecánico [33]. Sin embargo, eso añade otra etapa al proceso y normalmente implica disolventes orgánicos perjudiciales.

El uso de compatibilizantes reactivos, como aceite de soja epoxidado, anhídrido maleico (AM) o ácido cítrico (AC), es una estrategia ampliamente adoptada para reforzar la adhesión interfacial entre TPS y PBAT, favoreciendo la formación de mezclas estables [12,34–37]. Entre estas opciones, el AC destaca como alternativa ambientalmente benigna: es de origen renovable, presenta toxicidad mínima, se metaboliza completamente en el suelo y actúa como compatibilizante y agente de entrecruzamiento sin dejar residuos nocivos [38]. Otra opción sostenible potencialmente útil es el tensioactivo natural estearato de glicerilo (MSG), un monoglicérido empleado como emulsionante en alimentos [39]. En mezclas poliméricas, el MSG puede reducir la tensión interfacial entre fases hidrófilas e hidrófobas y disminuir la viscosidad de la mezcla almidón-glicerol durante el procesado [40], parámetro clave para las propiedades finales de las mezclas basadas en almidón. La viscosidad de fusión también está influida por la presencia de plastificantes en la formulación de TPS [41]. En ocasiones, pequeñas moléculas cumplen una doble función como plastificantes y compatibilizantes [42]; un ejemplo es el polietilenglicol (PEG), parcialmente miscible con ácido poliláctico (PLA) [43], que podría mejorar la compatibilidad del TPS con otros poliésteres y se ha empleado como compatibilizante en biocompuestos PBAT/celulosa [44].

Hasta el momento, no se ha informado de una película exenta de disolventes basada en una mezcla TPS/PBAT con  $\geq 70$  % p/p de almidón que simultáneamente (i) utilice un trío de compatibilizantes “verdes” (ácido cítrico + MSG + PEG-400), (ii) se procese en un único paso de extrusión doble tornillo y (iii) ofrezca un conjunto equilibrado de propiedades clave como rigidez, resistencia superficial al agua, bloqueo UV-B/C y biodegradabilidad, adecuado para películas agrícolas.

## **8.2. Materiales y métodos**

### **8.2.1. Materiales**

Se utilizó almidón de papa (contenido de humedad  $<19\%$  p/p en base seca, amilosa  $20.4\pm 0.6\%$ ) (Xantana food, Buenos Aires, Argentina), Sorbitol al 70% de grado industrial (Mapal, Buenos Aires, Argentina), glicerol y polietilenglicol de 400 g/mol (PEG) (Droquimar, Buenos Aires, Argentina), ácido cítrico anhidro (AC) (Stanton, Buenos Aires, Argentina), monostearato de glicerilo (MSG) (Droquimar, Buenos Aires, Argentina) y PBAT (Ecoworld®-JinHui ZhaoLong High Technology Co., Provincia de Shanxi, China) Todas las sales utilizadas para la preparación de soluciones saturadas fueron adquiridas en grado analítico de Merck (Darmstadt, Alemania). Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico.

### **8.2.2. Preparación películas de almidón de papa y PBAT por extrusión**

Los materiales se obtuvieron empleando los componentes y cantidades descritos en la Tabla 8-1. En ambas formulaciones, los componentes se expresan como relaciones en peso normalizadas a 100 g de almidón; no representan el tamaño absoluto del lote. Todos los aditivos distintos del almidón y el PBAT (glicerol, sorbitol, agua, ácido cítrico, MSG y PEG) corresponden a la formulación de TPS y se mantienen exactamente en la misma proporción respecto al almidón en ambas muestras. La única masa adicional en la fila TPS-PBAT son los 30 g de PBAT, que equivalen al 30 % p/p con respecto al almidón. En el caso del material TPS-PBAT. Como control, también se prepararon películas de PBAT puro sin aditivos.

Para los ensayos de liberación de urea se elaboraron además dos formulaciones suplementarias (TPS 5 % y TPS-PBAT 5 %), incorporando un 5 % p/p de urea relativa al contenido de almidón en cada caso. Estas muestras se procesaron mediante el mismo método que las anteriores.

Ensayos preliminares de varias relaciones en peso de TPS: PBAT (datos no mostrados) indicaron que la composición 70:30 proporciona el equilibrio más favorable entre maximizar la fracción renovable de TPS y alcanzar las propiedades mecánicas, de barrera y de biodegradación deseadas. Cabe destacar que esta composición coincide con uno de los puntos de transición de fase identificados en estudios previos, donde se observó una marcada mejora en las propiedades mecánicas debido a la mayor continuidad de la fase PBAT dentro de la mezcla inmiscible [45]. Por consiguiente, toda la caracterización posterior se llevó a cabo con esta formulación.

**Tabla 8-1.** Nomenclatura y composición de los dos materiales desarrollados. En ambas formulaciones, las proporciones de los componentes se expresan como relaciones en peso relativas a 100 g de almidón.

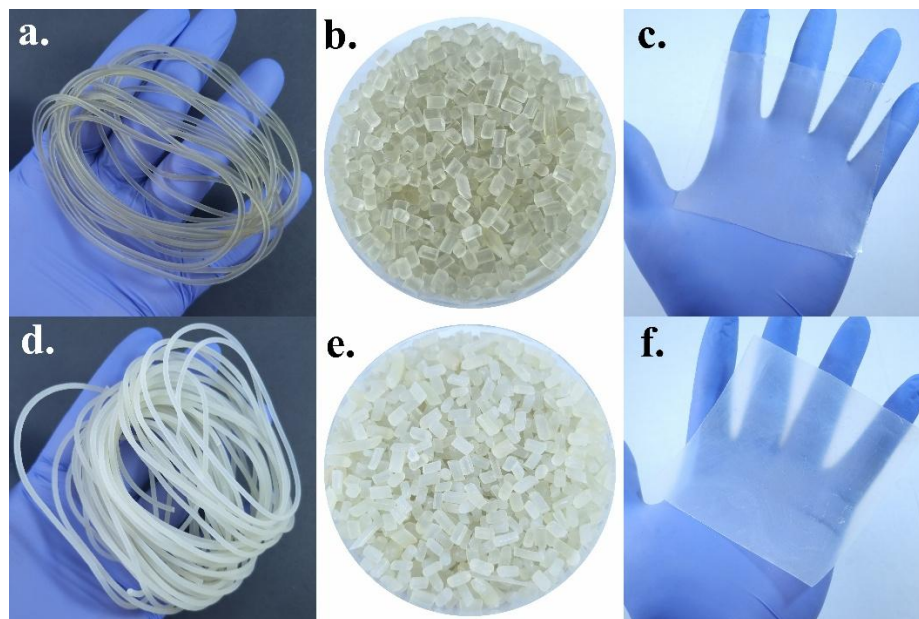
Films	Almidón (g)	AC (g)	Glicerol (g)	Sorbitol (g)	Agua (g)	MSG (g)	PEG (g)	PBAT (g)
TPS	100	5	15	15	20	0.1	5	-
TPS-PBAT	100	5	15	15	20	01	5	30

Se emplearon agua destilada, glicerol y sorbitol como agentes plastificantes, mientras que el ácido cítrico (AC), el estearato de glicerilo (MSG) y el PEG se utilizaron como compatibilizantes. En el caso del material TPS-PBAT, el PBAT se molió previamente hasta un tamaño de partícula de 0.3 mm utilizando un molino (Arcano Green, Buenos Aires, Argentina).

Como paso inicial en la preparación de los materiales desarrollados, todos los componentes se mezclaron en un mezclador horizontal (Pulvex) a 20 rpm durante 30 min; este procedimiento se repitió tres veces para asegurar la homogenización. A continuación, la mezcla se tamizó con una malla de 0.3 mm y se almacenó en una bolsa sellada durante 24 h para su estabilización.

Se llevó a cabo el proceso de composición en una extrusora de doble tornillo co-rotante (Nanjing Kerke Extrusion Equipment Co. Ltd. Jiangsu, China) con un diámetro de tornillo de 16 mm y una relación longitud/diámetro (L/D) de 40:1. La extrusora disponía de diez zonas de calentamiento controladas de forma independiente y una boquilla de 3 mm para la formación de filamentos. El perfil de temperatura se ajustó entre 90 °C y 135 °C a lo largo del del barril, manteniendo la velocidad del tornillo a 80 rpm y una velocidad de alimentación de 12 g min<sup>-1</sup> para optimizar el procesado. Posteriormente, los filamentos extruidos fueron pelletizados utilizando una pelletizadora (Nanjing Kerke Pellet Equipment Co., Ltd. Jiangsu, China) (Figura 8-1a,d y 8-1b,e).

Por último, las películas se obtuvieron mediante moldeo por termocompresión en una prensa hidráulica. Los pellets se calentaron a 130 °C y se sometieron a 50 kPa durante 10 min. Durante el procesado se eliminó el agua (indicada en la Tabla 8-1) y ambas películas se moldearon con un espesor medio de 0.33 ± 0.02 mm. Las películas (Figura 8-1c,e) se almacenaron a 20 °C durante 15 días en un desecador con una solución saturada de bromuro de sodio (NaBr), alcanzando una humedad relativa del 57 %, antes de su caracterización.



**Figura 8-1.** Materiales obtenidos: filamentos extruidos de TPS (a), pellets de TPS (b), películas de TPS (c), filamentos extruidos de TPS-PBAT (d), pellets de TPS-PBAT (e) y películas de TPS-PBAT (f).

### 8.2.3. Caracterización de las películas

Los análisis de transparencia, transmitancia a la luz UV y propiedades mecánicas, ángulo de contacto y estructura química por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), se realizaron siguiendo los procedimientos detallados en la Sección 2.2. del Capítulo 2.

#### 8.2.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se evaluó la morfología superficial por SEM. Secciones transversales de películas TPS y TPS-PBAT obtenidas por fractura criogénica en nitrógeno líquido se recubrieron con una capa delgada de platino mediante un recubridor de vacío y luego se observaron con aumentos de 1000× y 5000× en un microscopio Phenom ProX (Atlanta, GA, EE. UU.) operado a 5 kV en modo de alto vacío.

#### 8.2.3.2. Análisis termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido

Se estudió la degradación térmica, la pérdida de masa con un analizador TGA Q-500 (TA Instruments, EE. UU.). Se pesaron aproximadamente 8 mg de muestra (equilibrada a 57 % HR) en un crisol de platino y se calentó de 30 a 900 °C a 10 °C min<sup>-1</sup> bajo nitrógeno (60 mL min<sup>-1</sup>). La derivada de la pérdida de masa respecto a la temperatura se determinó con el software del equipo, obteniéndose la temperatura de máxima degradación (T<sub>max</sub>).

Los análisis DSC se realizaron en un DSC-60 Shimadzu con accesorio de enfriamiento. Se pesaron aproximadamente 5 mg en crisoles de aluminio sellados; un crisol vacío fue la referencia. Las muestras se calentaron de  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  bajo nitrógeno. La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se determinó en el punto medio de la curva.

### 8.2.3.3. Evaluación de la desintegración en compost y biodegradación en compost y suelo

La desintegración se evaluó según ISO/DIS 20200. Se llenó un contenedor de vidrio con 5 kg de compost y las películas se enterraron a 50 mm del fondo. El contenedor se cubrió con Parafilm para mantener condiciones constantes; se controló el peso añadiendo agua para compensar la evaporación. La evolución de la masa seca se siguió durante 50 días.

La biodegradación aeróbica se midió con un respirómetro OxiTop® siguiendo ISO 17556:2019 para suelo y AS 5810-2010 para compost. Se usó suelo Molisol típico de la Pampa y un compost simulado. El método se basa en el consumo de  $\text{O}_2$  y la producción de  $\text{CO}_2$ , que se absorbe en NaOH correlacionando la caída de presión interna con el consumo de oxígeno. El ensayo incluyó celulosa microcristalina como referencia y un blanco con solo suelo o compost. Las muestras se incubaron a  $25.0 \pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 100 días (compost) y 30 días (suelo) bajo condiciones aeróbicas. El carbono orgánico total se midió con un analizador LECO y se calculó la demanda teórica de  $\text{CO}_2$  ( $Th\text{CO}_2$ ) con la Ecuación 8-1.

$$Th\text{CO}_2 = \frac{44}{12 \times m \times \omega_c} \quad (8-1)$$

donde  $m$  es la masa de la muestra en mg y  $\omega_c$  el contenido de carbono como fracción de masa. El porcentaje de biodegradación ( $D_t$ ) se calculó como se muestra en la Ecuación 8-2.

$$D_t = \frac{(\sum mt - \sum mb) \times 100}{Th\text{CO}_2} \quad (8-2)$$

### 8.2.3.4. Ecotoxicidad

Los residuos obtenidos tras los ensayos de biodegradación en compost se emplearon para realizar pruebas de ecotoxicidad conforme a la norma OECD 208 (2006), según lo descrito previamente [46]. Para ello, se sembraron diez semillas de tomate en macetas rellenas con una mezcla constituida por 50 % de compost residual y 50 % de turba comercial. Las macetas se mantuvieron a  $25\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se regaron con frecuencia durante 42 días para asegurar una humedad constante, controlada mediante pesadas periódicas. La germinación y el crecimiento inicial de las plántulas se evaluaron 21 días después de que el 50 % de las plántulas del grupo control germinó. La evaluación incluyó la

inspección visual de fitotoxicidad y mortalidad, el recuento de semillas germinadas, la medición del número máximo de hojas por planta y de la altura de las plantas, así como la determinación del peso fresco y seco (tras secado a 63 °C hasta peso constante). Estos resultados se compararon con los obtenidos en el tratamiento control.

#### **8.2.3.5. Liberación de urea**

Para evaluar el potencial de los materiales desarrollados en este estudio, se produjeron láminas de TPS y TPS-PBAT incorporando un 5 % de un fertilizante modelo (urea) mediante la misma metodología descrita por Montes y col. [46]. A continuación, estos materiales se sometieron a ensayos de liberación controlada para determinar su eficacia en la entrega del fertilizante. Se emplearon columnas de arena para simular un entorno de suelo [46]. Las columnas, de 60 mm de diámetro y 300 mm de altura, se llenaron con arena previamente lavada con ácido clorhídrico (1:50) y enjuagada con agua destilada para eliminar impurezas. Durante 40 días, se hicieron percolar 200 mL de agua destilada por cada columna cada 48 h, a una velocidad de 5 mL min<sup>-1</sup>. El efluente se recogió y la concentración de urea en el líquido drenado se midió mediante un espectrofotómetro UV-Visible, comparando las lecturas con una curva de calibración elaborada con concentraciones conocidas de urea.

#### **8.2.4. Análisis estadístico**

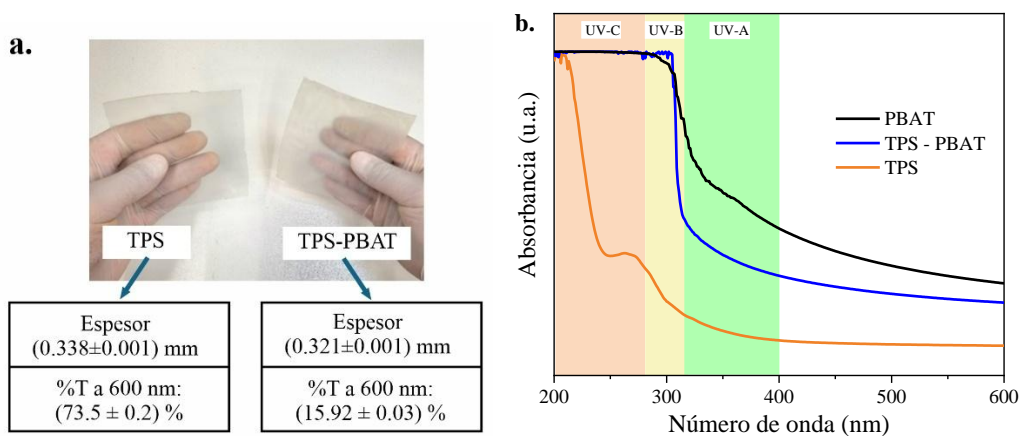
Se realizó un análisis estadístico como se indica en la sección 2.3. en el capítulo 2.

## 8.3. Resultados y discusión

### 8.3.1. Evaluación de la transparencia la película de almidón termoplástico

A primera vista, ambos materiales desarrollados se presentan completamente homogéneos y transparentes, sin evidencia de separación de fases macroscópica, como se muestra en la Figura 8-2a. Este aspecto, crucial para numerosas aplicaciones, rara vez se discute o se ilustra en los estudios publicados sobre mezclas TPS-PBAT.

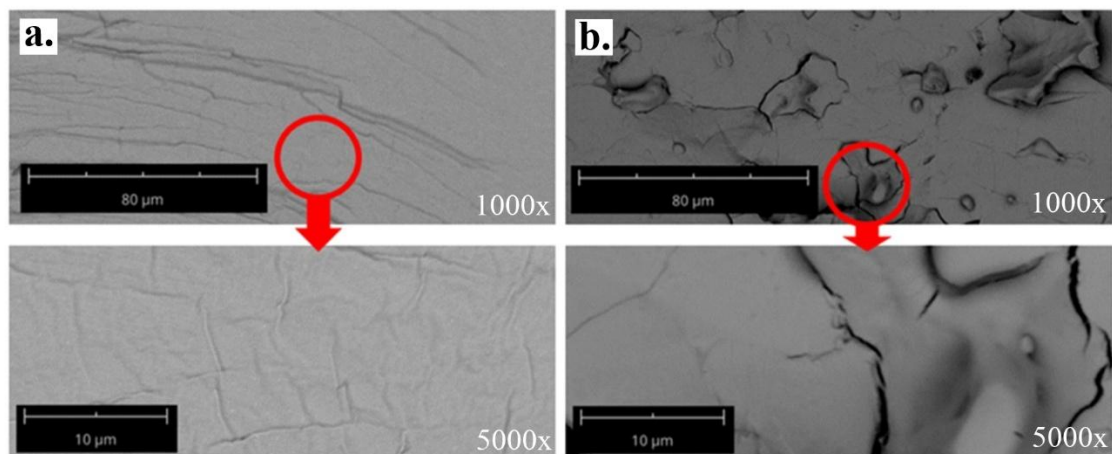
La Figura 8-2b muestra la capacidad de bloqueo UV de las dos películas. La película de TPS mostró una absorbancia relativamente baja en la región del visible, que aumentó levemente tras la incorporación de PBAT. En las fotografías (Figura 8-2a) se observa que ambas películas transmiten la mayor parte de la luz incidente; sin embargo, su comportamiento difiere en el intervalo UV (200–360 nm). La película de la mezcla TPS-PBAT presentó una absorbancia significativamente mayor en esta zona, saturando el sistema e indicando capacidades superiores de apantallamiento UV-B y UV-C en comparación con la película de TPS. Como control, también se midió PBAT: exhibe un borde de absorción cercano a 380 nm y absorbancia prácticamente unitaria en todo el dominio UV, bloqueando completamente la radiación UV-C, UV-B y gran parte de la UV-A.



**Figura 8-2.** Fotografía de las películas de TPS y TPS-PBAT. La imagen también incluye el espesor (mm), la transparencia (%) a 600 nm, determinados a partir de los espectros de absorbancia UV-visible (a) y Espectros de absorbancia UV-visible de las películas de TPS, TPS-PBAT y PBAT (b).

### 8.3.2. Morfología de la película de almidón termoplástico

La Figura 8-3 muestra micrografías de la sección transversal de las películas de TPS y TPS-PBAT. Aunque no se observa separación de fases a escala macroscópica, se realizó un análisis SEM para comprender mejor la estructura de la mezcla polimérica a escala microscópica.



**Figura 8-3.** Micrografías SEM con aumentos de 1000× y 5000× de las secciones transversales obtenidas por fractura criogénica de las películas: TPS (a) y TPS-PBAT (b).

La película de TPS se caracteriza por una sección transversal lisa, sin granos de almidón ni cavidades de tamaño micrométrico. Dicha superficie resulta notablemente más suave que la de otras matrices de TPS reportadas [47–49], probablemente debido a la presencia de varios aditivos (sorbitol, glicerol, PEG, ácido cítrico y MSG). Aunque no existen reportes sobre matrices de TPS con esta combinación exacta de componentes, la suavidad observada sugiere una distribución homogénea de los plastificantes en la matriz de almidón, lo que origina una microestructura uniforme [66]. Esta homogeneidad indica la integración eficaz de los aditivos y contribuye a las mejores características morfológicas de la película.

Por otro lado, la superficie de fractura de la película de la mezcla TPS-PBAT muestra claramente separación de fases. Los dominios de PBAT están dispersos en forma de nódulos irregulares con un tamaño que varía entre 2 y 35 μm dentro de una matriz de TPS. Notablemente, la fase de la matriz de TPS dentro de la mezcla TPS-PBAT exhibe una morfología diferente en comparación con el TPS puro, siendo la superficie de fractura de menor rugosidad en el primer caso.

Las diferencias morfológicas observadas podrían indicar que la incorporación de PBAT y la subsecuente separación de fases conducen a una redistribución de los plastificantes. En un estudio previo, García y col. [50] compararon la morfología de materiales de almidón con y sin glicerol como

plastificante y encontraron que el material sin glicerol era completamente liso, mientras que el material con glicerol era más rugoso, indicando que un contenido menor de glicerol tiende a crear matrices de almidón más lisas. En el presente estudio, los plastificantes podrían haber migrado de la fase de la matriz de TPS a la fase rica en PBAT en la interfaz, llevando a una superficie de fractura más lisa en la primera. Esta migración de plastificantes ya se ha reportado en compuestos a base de TPS con rellenos como nanotubos de carbono [51], nanohilos de celulosa [52] y arcillas [53]. Sin embargo, cabe señalar que este material es mucho más complejo que los típicamente reportados en la literatura, ya que contiene no solo glicerol sino una combinación de plastificantes y compatibilizantes, incluyendo sorbitol, PEG, ácido cítrico y MSG.

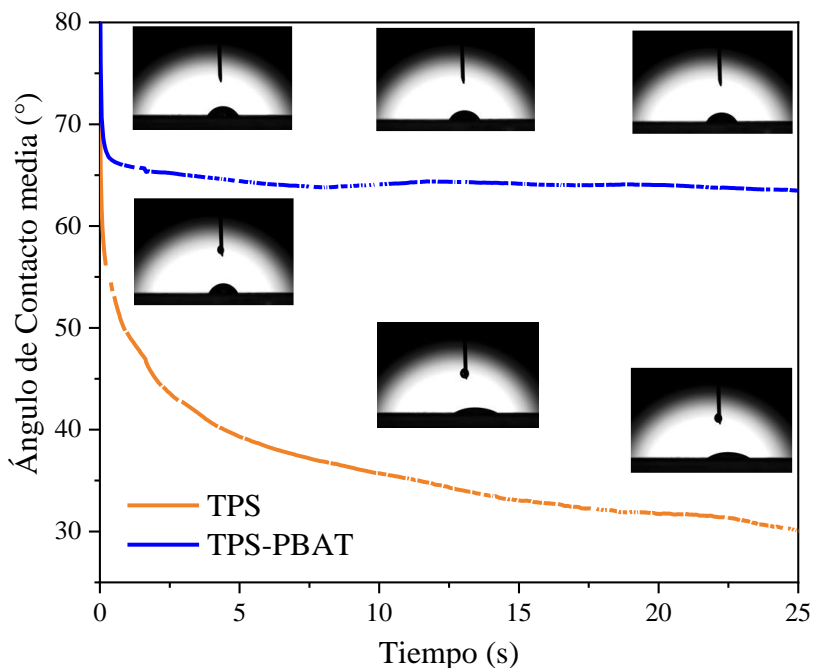
### **8.3.3. Propiedades de humectabilidad superficial**

La Figura 8-4 muestra la evolución temporal del ángulo de contacto durante 25 s. La relocalización de los plastificantes y la hidrofobicidad inherente del PBAT podrían influir significativamente en la interacción de las películas desarrolladas con el agua. Como se mencionó anteriormente, una desventaja importante de los materiales basados en TPS es su alta susceptibilidad al agua [54]. Para evaluar la humectabilidad superficial de las películas se midieron los ángulos de contacto.

El aspecto más destacado de este fenómeno es que, mientras el ángulo de contacto inicial de la película de TPS es de aproximadamente  $70^\circ$ , desciende hasta  $(30\pm 3)^\circ$  en 25 s. En cambio, la película con PBAT alcanza un valor estable de  $(63\pm 6)^\circ$  en menos de un segundo. Este resultado tiene dos implicaciones relevantes. Primero, el marcado cambio de hidrofiliidad logrado con la adición de PBAT indica una alteración sustancial de la tensión superficial del material, ampliando considerablemente sus posibles aplicaciones. Segundo, la estabilidad del ángulo de contacto en la película de la mezcla es notable: el material no solo se vuelve menos hidrofílico, sino que mantiene esta propiedad sin variaciones a lo largo del tiempo.

El ángulo de contacto instantáneo de la película TPS-PBAT concuerda con los valores reportados en la literatura. Wongphan y col. [32] y Akhir y col. [55] estudiaron el efecto del contenido de TPS sobre la hidrofobicidad superficial de películas TPS/PBAT y observaron que mayores contenidos de TPS reducen los ángulos de contacto debido al aumento de hidrofiliidad superficial. Por ejemplo, Akhir y col. registraron una disminución de  $76.9^\circ$  a  $65.6^\circ$  al incrementar el TPS de 0 % a 60 %. Wongphan y col. atribuyeron de manera similar la reducción de la humectabilidad a la exposición de dominios hidrofílicos de almidón en la superficie de la película [32].

A diferencia de los estudios previos, nuestro trabajo no solo confirma la tendencia general de mayor hidrofiliidad con el contenido de TPS, sino que introduce un análisis temporal de la evolución del ángulo de contacto. Este análisis revela que las películas de TPS son no solo más hidrófilas, sino también dinámicamente inestables con el tiempo. Esta perspectiva cinética sobre la humectabilidad pone de relieve un segundo beneficio de la incorporación de PBAT: no solo se obtiene un ángulo de contacto más alto, sino uno estable, aspecto crucial para aplicaciones que requieren resistencia al agua o estabilidad dimensional frente a la humedad.

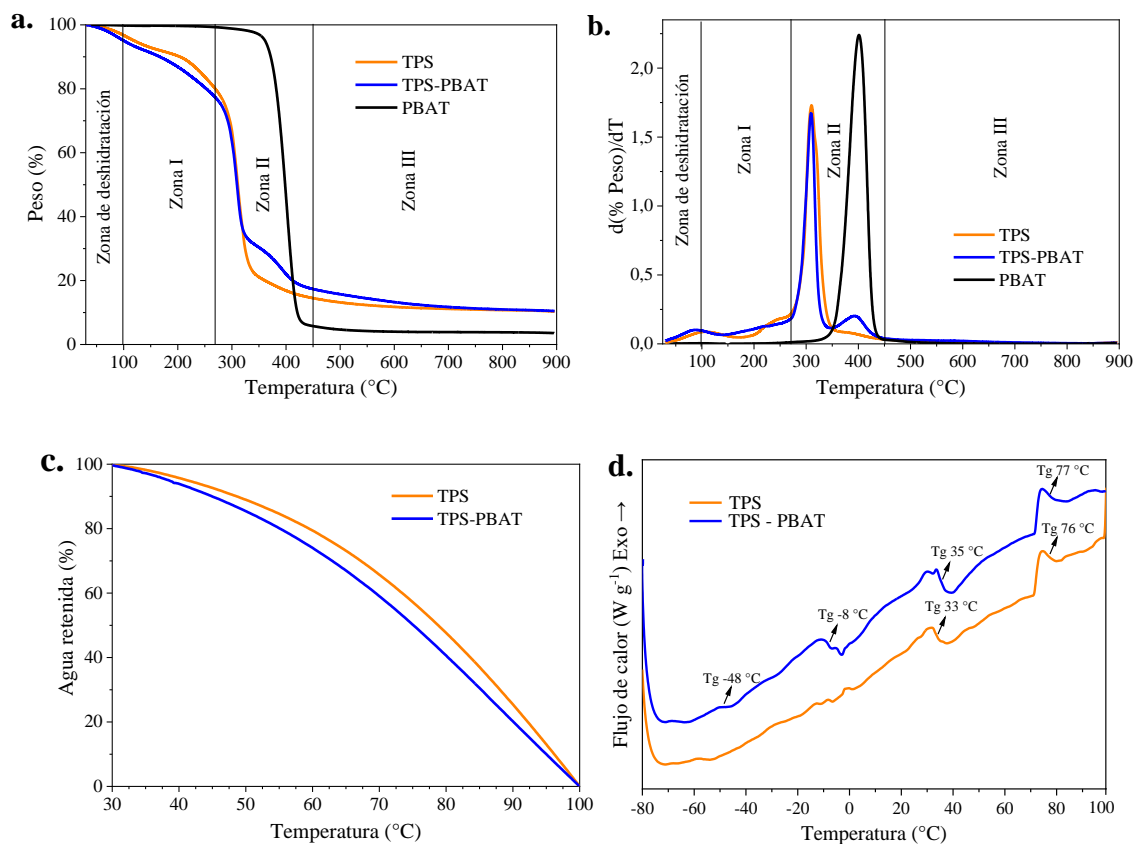


**Figura 8-4.** Evolución del ángulo de contacto (AC) a lo largo del tiempo para las películas de TPS y TPS-PBAT. Las imágenes muestran las mediciones del ángulo de contacto en distintos intervalos de tiempo para ambos tipos de películas.

### 8.3.4. Análisis termogravimétrico películas de almidón termoplástico

La Figura 8-5a muestra los termogramas de las películas desarrolladas y del PBAT. El análisis termogravimétrico (TGA) puede proporcionar información no solo sobre la estabilidad térmica de los materiales, sino también revelar cómo interactúan y se distribuyen el agua y otros plastificantes dentro de ellos, así como evidencias de una posible miscibilidad parcial entre los polímeros involucrados. Se pudieron distinguir cuatro zonas distintas de degradación térmica en las Figura 8-5a y Figura 8-

5b. La zona inicial que ocurre por debajo de los 100 °C se atribuyó a la evaporación o deshidratación del agua, con una pérdida de peso de las muestras en esta región de aproximadamente 4-5%. Como se muestra en la Figura 8-5c, el porcentaje de agua retenida a temperaturas por debajo de los 100 °C fue menor en la muestra TPS-PBAT, lo que indica una fuerza de unión del agua más débil a la matriz TPS-PBAT en comparación con la muestra de TPS.



**Figura 8-5.** Análisis termogravimétrico y DSC de las películas: Pérdida de peso en función de la temperatura (a), Derivada de la pérdida de peso respecto de la temperatura (b), Porcentaje de agua retenida en función de la temperatura (c) y Termogramas DSC y temperatura de transición vítrea de las películas (d).

Siguiendo la región de deshidratación mostrada en la Figura 8-5a, la pérdida de peso en la Zona I que abarca de 100 °C a 270 °C se debió a la degradación térmica de compuestos de bajo peso molecular como los plastificantes [56] y al inicio de la degradación de los compatibilizantes como el ácido cítrico [57,58], MSG [59] y PEG 400 [60]. La pérdida de peso de ambas muestras en esta región fue de aproximadamente un 18%. Sin embargo, al comparar ambas muestras en la Zona I, se pudieron observar diferentes etapas y tasas de degradación térmica. En esta región, la muestra de TPS demostró ser más estable, lo que sugiere que la incorporación de PBAT en la matriz introduce otro tipo de

interacción que favorece la desintegración de compuestos específicos que se degradan térmicamente en esta zona. Considerando resultados previos que indicaron la reubicación del glicerol hacia regiones interfaciales, la menor estabilidad térmica del TPS-PBAT en la Zona I podría sugerir que el glicerol está distribuido de manera diferente.

La segunda zona de degradación, entre 270 °C y 450 °C, presentó la tasa máxima de degradación de las muestras. El valor de  $T_{max}$  obtenido de la Figura 8-5b para ambas muestras fue de 308 °C y se atribuyó al TPS [61,62]. En esta región, la muestra TPS-PBAT también exhibió un paso adicional en el proceso de degradación con una tasa pico a 393 °C. Dado el valor del pico de degradación máxima del PBAT puro a 400 °C mostrado en la Figura 8-5b, el pico de degradación secundario observado en la muestra TPS-PBAT probablemente se atribuye a la presencia de PBAT. Otros autores han reportado un pico de degradación cerca de los 400 °C en compuestos PBAT/TPS modificados con lignina [61], así como en ensamblajes de películas multifásicas y multilaminadas compuestas de TPS y MTPS con PBAT [62], lo cual se atribuyó al PBAT.

Además, al examinar los porcentajes de pérdida de masa correspondientes a cada pico (TPS y PBAT), se observó que la pérdida de masa para el pico de PBAT fue de aproximadamente 13.5 %. Sin embargo, el cálculo de la cantidad total de PBAT en la muestra final revela que este valor es mayor. La muestra contiene un 30 % de PBAT con respecto al almidón. Al calcular la proporción relativa a todos los componentes, excepto el agua perdida durante el procesamiento (considerando solo el 8 % determinado por TGA), se concluye que el material contiene efectivamente alrededor de 16.8 % de PBAT. El 3.3 % restante de la fracción de PBAT (que corresponde al 20 % del contenido total de PBAT) podría haberse mantenido, en parte, como producto residual de la degradación a 900 °C y, en parte, como componente miscible dentro de la fase de almidón, probablemente debido a la presencia de AC, MSG y PEG.

Finalmente, en la tercera zona de degradación, comprendida entre 450 °C y 900 °C, se registró una pérdida de masa del 5 % en la película de TPS y del 8 % en la de TPS-PBAT, quedando un residuo aproximado del 10 % en ambas muestras.

Estos resultados de TGA corroboran los hallazgos morfológicos observados por SEM, ya que en ambos casos se evidencia una redistribución de plastificantes dentro de la matriz TPS-PBAT. Los patrones de degradación térmica distintivos, en particular, la menor estabilidad térmica en la Zona I, coinciden con la evidencia de SEM que sugiere la migración del glicerol hacia las regiones interfaciales. Además, el ensanchamiento del pico de degradación del TPS hacia temperaturas más altas en la mezcla indica una miscibilidad parcial entre el PBAT y la fase de almidón, probablemente

facilitada por el ácido cítrico, el MSG y el PEG. Esta redistribución de plastificantes y compatibilizantes no solo mejora la compatibilidad entre fases, sino que también contribuye a la integración estructural observada en SEM, dando lugar a un sistema TPS-PBAT cohesivo con características morfológicas y térmicas modificadas.

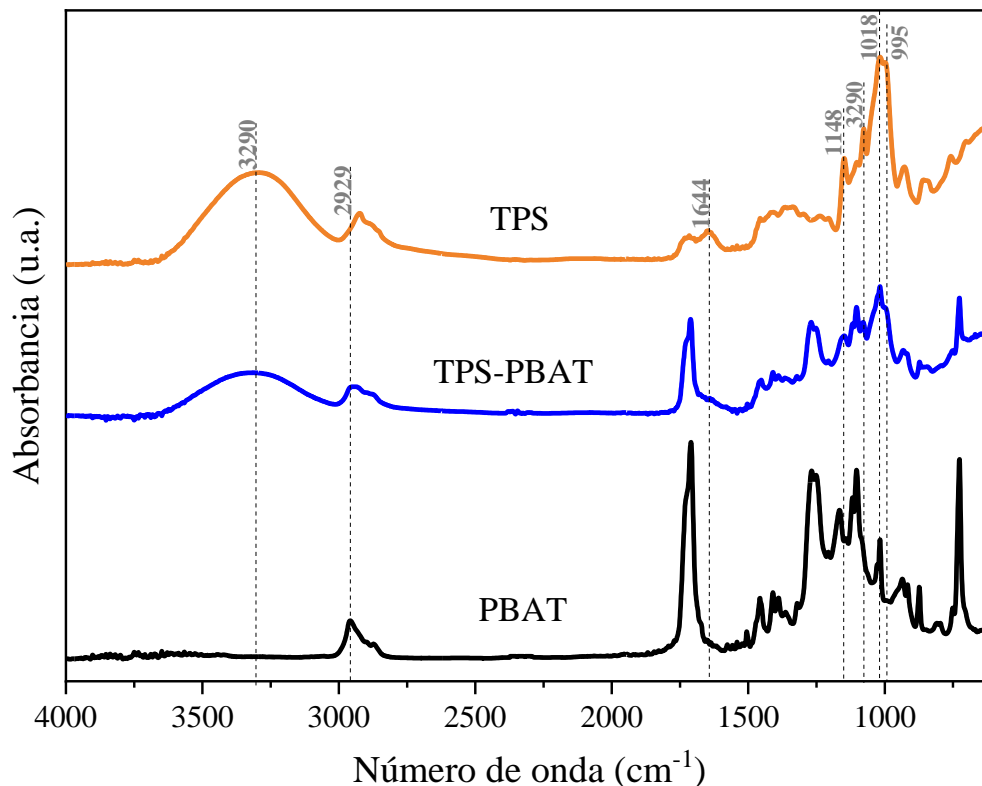
La Figura 8-5d muestra las mediciones complementarias de DSC, que respaldan la presencia de una delgada interfase miscible. Además de las dos transiciones vítreas del TPS plastificado ( $\approx 33$  °C y  $\approx 76$  °C), la mezcla TPS-PBAT muestra dos transiciones adicionales en la curva de flujo de calor a  $-48$  °C y  $-8$  °C. La primera se atribuye a la fase rica en PBAT, mientras que la segunda corresponde a una pequeña fracción de cadenas de PBAT confinadas dentro de la matriz de TPS. Esta asignación concuerda con el  $\sim 3.3$  % de la fracción de PBAT que no apareció como evento de degradación diferenciado en el TGA; dicha fracción probablemente persistió como producto residual de descomposición a  $900$  °C o como componente miscible dentro de la fase rica en almidón, favorecida por la acción compatibilizante del ácido cítrico, el MSG y el PEG. Una Tg intermedia similar ( $\approx 0$  °C) se ha reportado previamente en películas TPS/PBAT y se atribuye a miscibilidad parcial en la interfaz [63]. La diferencia de  $\approx 8$  °C entre nuestro resultado y los valores literales podría deberse a variaciones en la técnica de medición del Tg (por ejemplo, escalón en la curva de flujo de calor en DSC frente a pico de  $\tan \delta$  en DMA), así como a diferencias en la composición de la mezcla y en el contenido de agua de las muestras.

### **8.3.5. Evaluación Grupos Funcionales en películas de almidón termoplástico**

La Figura 8-6 muestra espectros FTIR para cada muestra. Se observan varios picos característicos correspondientes a diferentes grupos funcionales. Para el TPS, estos incluyen el estiramiento de los enlaces OH a  $3290$   $\text{cm}^{-1}$  debido a la presencia de grupos hidroxilo en el almidón plastificado, los enlaces CH y  $\text{CH}_2$  del anillo anhídrido glucósico a  $2929$   $\text{cm}^{-1}$ , y los enlaces  $\text{H}_2\text{O}$  fuertemente enlazados dentro del almidón a  $1644$   $\text{cm}^{-1}$ . Además, se detecta el estiramiento de los enlaces CO provenientes de los grupos COH y OH entre  $1148$ - $1077$   $\text{cm}^{-1}$ , así como el estiramiento de los enlaces CO del grupo COC dentro del anillo anhídrido glucósico entre  $995$ - $1018$   $\text{cm}^{-1}$  [64,65].

En el caso del espectro de PBAT, los picos a  $2958$   $\text{cm}^{-1}$  y  $2873$   $\text{cm}^{-1}$  se asignan a las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico de los grupos  $\text{CH}_2$ , respectivamente. Un pico adicional a  $1711$   $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración de estiramiento del grupo  $\text{C}=\text{O}$ , mientras que los picos característicos

correspondientes a las vibraciones de estiramiento del grupo fenileno C=C se encuentran a  $1505\text{ cm}^{-1}$  y  $1459\text{ cm}^{-1}$ . Los picos a  $1410\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de flexión  $\text{CH}_2$  en el plano, mientras que los picos a  $1268\text{ cm}^{-1}$  y  $1167\text{ cm}^{-1}$  están relacionados con las vibraciones de estiramiento simétrico del enlace CO. Los picos a  $1119\text{ cm}^{-1}$  y  $1103\text{ cm}^{-1}$  representan la absorción de las vibraciones de estiramiento simétrico izquierda-derecha del enlace CO, mientras que el pico a  $1017\text{ cm}^{-1}$  está asociado con vibraciones de flexión en el plano. Finalmente, los picos a  $873\text{ cm}^{-1}$  y  $727\text{ cm}^{-1}$  indican vibraciones de flexión fuera del plano del anillo fenileno [66,67].



**Figura 8-6.** Comparación de los espectros FTIR entre las muestras de películas de TPS, PBAT y la mezcla TPS-PBAT.

Al comparar el espectro de TPS con el de la mezcla TPS-PBAT (Figura 8-6), se observa que el pico a  $3390\text{ cm}^{-1}$ , asignado a la vibración de los grupos OH en el TPS, se desplaza a  $3321\text{ cm}^{-1}$  en la mezcla TPS-PBAT. Este desplazamiento hacia un número de onda menor indica que la energía de la vibración correspondiente es más baja, lo que sugiere que los grupos OH en el material interactúan menos en la mezcla. Esto puede indicar que el agua en la mezcla TPS-PBAT está más débilmente unida a la matriz. Este resultado es consistente con la mayor movilidad del agua en la mezcla, demostrada previamente.

En general, excepto por la diferencia en el pico a  $3390\text{ cm}^{-1}$ , el espectro de TPS-PBAT es una combinación de los espectros de TPS y PBAT, sin otros desplazamientos notables. Esto no significa necesariamente que no haya interacción entre las fases, sino que dicha interacción podría ser muy pequeña y no detectable mediante este método. Dado que los resultados de TGA sugieren que solo el 3.3% del PBAT fue capaz de interactuar con el TPS, es razonable que esta interacción no sea detectable mediante FTIR.

### 8.3.6. Comportamiento mecánico

La Figura 8-7 muestra comportamiento mecánico de películas de TPS y TPS-PBAT. La Tabla 8-2 muestra las propiedades mecánicas obtenidas a partir de ensayos de tracción uniaxial. los parámetros mecánicos revelan que, aunque la película de TPS-PBAT presenta una tensión a la rotura comparable y una deformación a la rotura reducida con respecto al TPS, probablemente debido a la escasa interacción interfacial entre los dominios de TPS y PBAT, su módulo de Young aumentó aproximadamente un 110 %, coherente con el módulo intrínsecamente más alto del PBAT en comparación con el TPS [26,68].

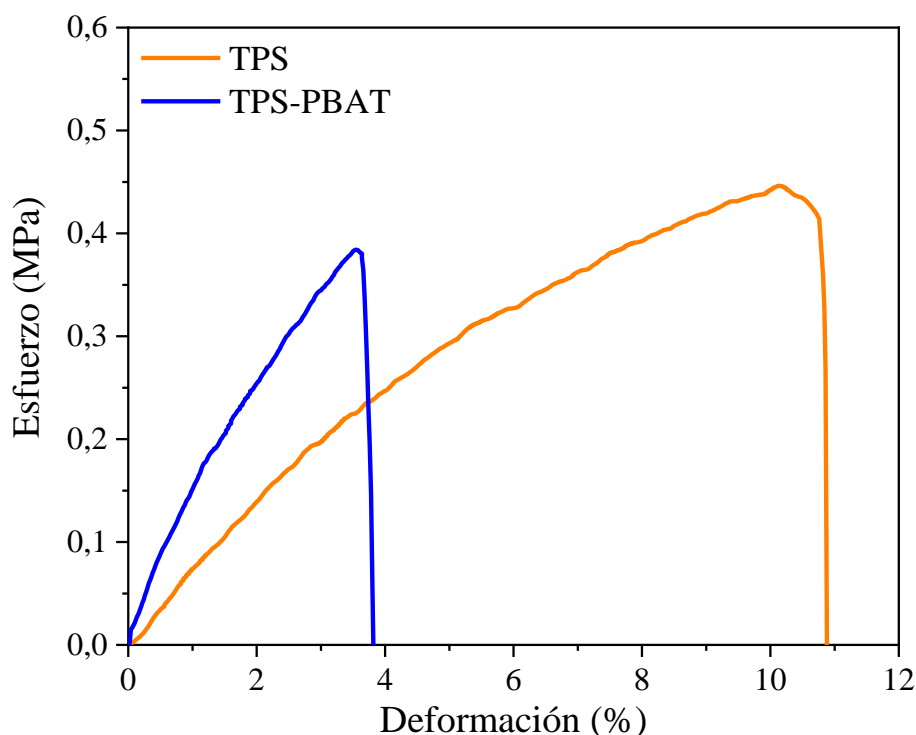


Figura 8-7. Curvas esfuerzo-deformación en tracción uniaxial de películas de TPS y TPS-PBAT.

Es importante señalar que la comparación directa de valores mecánicos absolutos entre distintos estudios está limitada por variaciones en la velocidad de tracción, la humedad relativa y la formulación del TPS. Por ello, nos centraremos en los cambios relativos notificados en cada trabajo, en particular la variación de las propiedades mecánicas tras la incorporación de PBAT. Por ejemplo, Matusinho y col. [69], emplearon la misma proporción TPS: PBAT (70:30) y ácido cítrico como compatibilizante, y observaron un incremento del 40 % en el módulo de Young utilizando almidón de batata, frente al aumento del 110 % obtenido en nuestro sistema. Curiosamente, cuando se utilizó almidón de mandioca en el mismo estudio, el módulo disminuyó con la adición de PBAT, lo que indica que el efecto de refuerzo depende en gran medida de la composición del TPS y de su compatibilidad.

**Tabla 8-2.** Propiedades mecánicas obtenidas a partir de ensayos de tracción uniaxial.

Material	Módulo de Young (MPa)	Deformación a la rotura (%)	Fuerza a la rotura (MPa)
TPS	$8.2 \pm 0.4^a$	$10 \pm 0.5^a$	$0.5 \pm 0.1^a$
TPS-PBAT	$17.3 \pm 0.9^b$	$4.1 \pm 0.3^b$	$0.4 \pm 0.1^b$

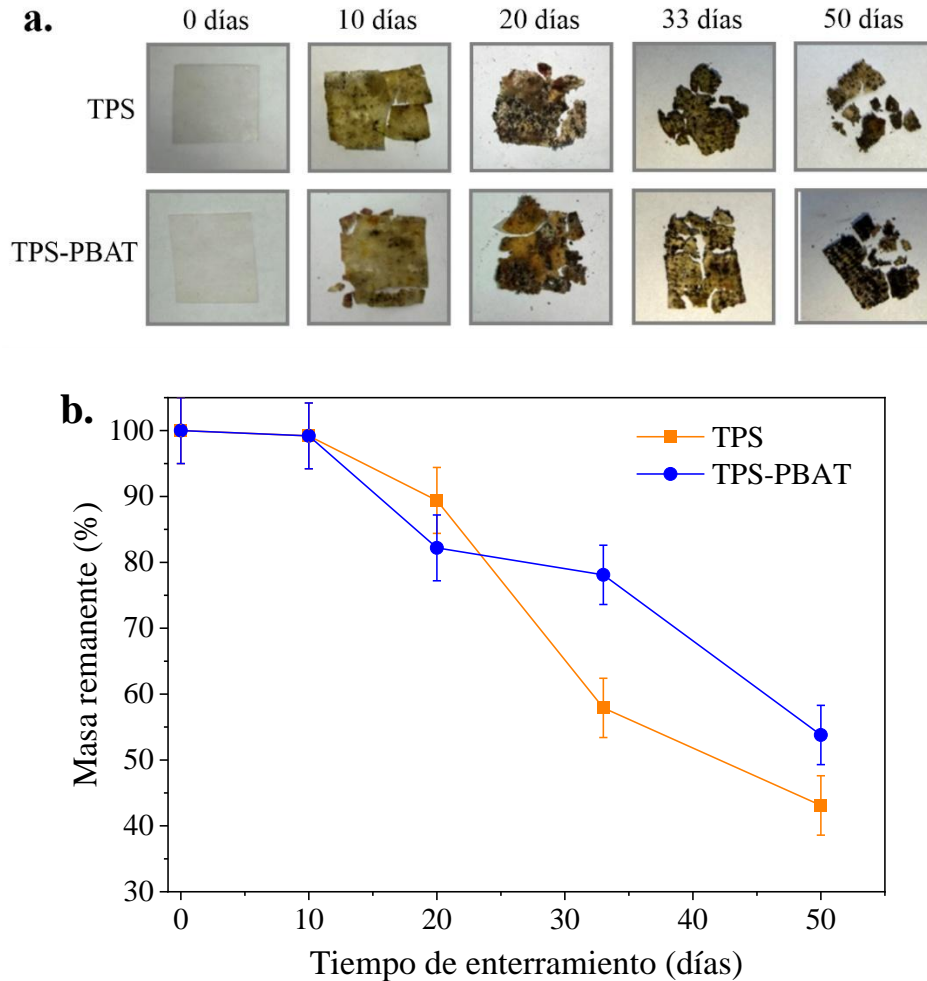
*Letras diferentes dentro de la misma columna indican diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0.05$ ).*

En cuanto a la resistencia a la tracción, Fourati y col. [70] informaron de una disminución del 75 % para una mezcla TPS: PBAT 60:40 compatibilizada con ácido cítrico, respecto al TPS. Una disminución similar se observa en nuestro sistema, lo que podría atribuirse a la limitada adhesión interfacial entre los dominios de TPS y PBAT, a pesar del uso del compatibilizante. Estas comparaciones evidencian la variabilidad observada en los sistemas TPS–PBAT y la importancia de incluir datos tanto de la mezcla como del TPS bajo las mismas condiciones de ensayo, como se hace en este trabajo.

### 8.3.7. Análisis de la Biodegradabilidad y Desintegración de Películas de almidón termoplástico en Compost

Para evaluar la mezcla TPS-PBAT, se realizaron ensayos de desintegración y biodegradación en compost. Inicialmente, una prueba de desintegración simple mostró que ambos materiales perdieron

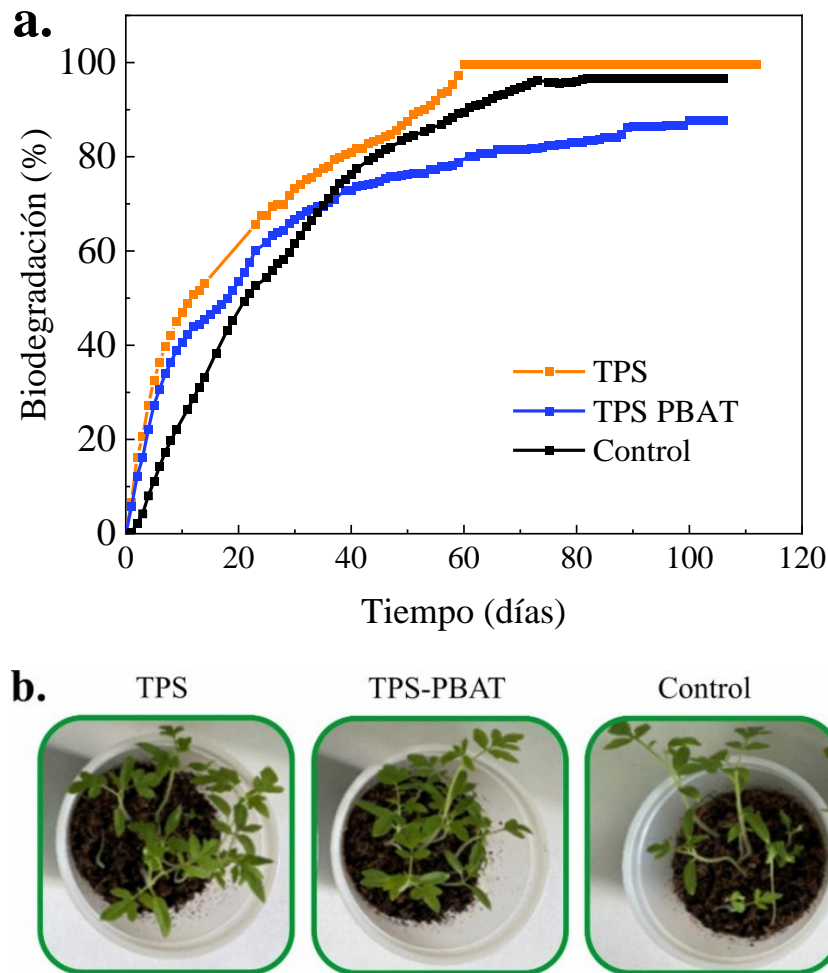
masa de forma progresiva, confirmando su desintegración (Figura 8-8). Aunque las películas de TPS se desintegraron más rápido que las de TPS-PBAT alcanzando alrededor de un 43 % de masa remanente al día 50 frente al 54 % para TPS-PBAT, ambos materiales presentaron fragmentación y desintegración a lo largo del período de ensayo.



**Figura 8-8.** Resultados de la prueba de desintegración en compost de las películas de TPS y TPS-PBAT: Imágenes de las muestras (a) y porcentaje de masa remanente en diferentes tiempos durante la prueba (b).

A partir de estos resultados, se llevó a cabo una investigación adicional sobre la biodegradabilidad en compost. La Figura 8-9a muestra el porcentaje de biodegradación en función del tiempo durante la prueba respirométrica. Los resultados demuestran que la incorporación de PBAT preserva la biodegradabilidad, alcanzándose un 87 % de degradación en 100 días. Dado que las normas exigen un 90 % en 180 días y la degradación continúa avanzando, se prevé el cumplimiento del requisito.

Además, las pruebas de ecotoxicidad (Figura 8-9b) confirmaron la inocuidad del material, garantizando la biodegradabilidad sin efectos nocivos.



**Figura 8-9.** Perfil de biodegradación en compost de las películas de TPS y TPS-PBAT, junto con el control (celulosa microcristalina, MCC) (a) y prueba de ecotoxicidad del compost donde las películas de TPS y TPS-PBAT se biodegradaron (b).

En la literatura no se encuentran reportes sobre la biodegradabilidad de mezclas TPS-PBAT con alto contenido de TPS bajo condiciones de compostaje doméstico. Sin embargo, varios estudios han investigado formulaciones similares en entornos de compostaje industrial, donde las temperaturas se mantienen típicamente entre 58 °C y 60 °C, los niveles de humedad se controlan estrictamente y la aireación activa acelera la actividad microbiana. Bajo estas condiciones más exigentes, las cadenas poliméricas se hidrolizan y mineralizan con mayor rapidez, lo que conduce a tasas de degradación superiores a las observadas en un compost doméstico [71]. Los datos publicados de ensayos de compostaje industrial indican que los materiales TPS-PBAT (60 % TPS, 40 % PBAT) logran

aproximadamente un 30 % a 50 % de biodegradación en periodos comparables [72], valor notablemente inferior al 87 % observado para nuestra mezcla en condiciones de compostaje doméstico.

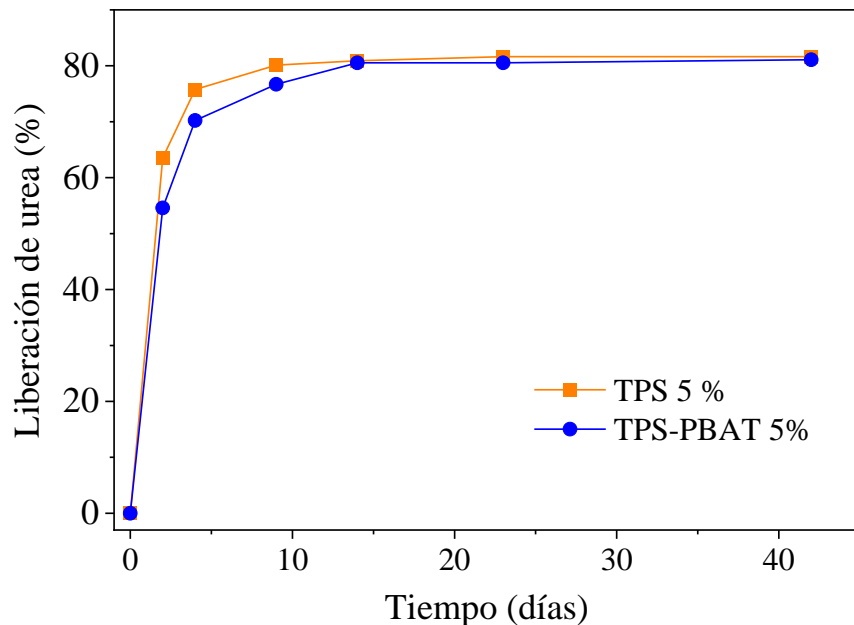
### **8.3.8. Estudio liberación de urea**

Los resultados obtenidos hasta el momento demuestran que la película de TPS-PBAT desarrollada es más hidrófoba y estable al agua que la película de TPS, manteniendo la transparencia y proporcionando protección frente a la radiación UV. El material presenta una mayor rigidez, evidenciada por un módulo de Young superior, y conserva las características de biodegradabilidad y ausencia de ecotoxicidad del TPS. Estos atributos indican su potencial para el desarrollo de bandejas de plántulas biodegradables, las cuales requieren retención de humedad, integridad estructural y degradabilidad en suelo. Además, el material puede cargarse con un ingrediente activo, lo que permite diseñar bandejas biodegradables funcionales. Como prueba de concepto, se preparó un nuevo material de forma análoga al anterior, pero incorporando un fertilizante (urea) al 5 % en la formulación.

Para evaluar el comportamiento de liberación de urea de las películas desarrolladas, se realizó un ensayo en una columna de arena; los resultados se muestran en la Figura 8-10. Tal como se observa, el perfil de liberación presenta una fase inicial rápida para ambas películas, liberándose un  $76\pm 2$  % en el TPS y un  $70\pm 2$  % en el TPS-PBAT durante los primeros cinco días. Ambas muestras alcanzaron un valor de equilibrio de aproximadamente el 80 % tras 13 días. La película de TPS-PBAT exhibe una liberación ligeramente más lenta que la de TPS, lo que sugiere que la incorporación de PBAT podría favorecer una liberación de urea más gradual y sostenida en el tiempo.

Adicionalmente, la solubilidad de los materiales cargados con urea se determinó tras 13 días de inmersión en agua sin agitación. Durante este periodo, las muestras se solubilizaron de forma gradual, alcanzando un 29 % para TPS y un 17 % para TPS-PBAT. La menor solubilidad del TPS-PBAT en agua puede vincularse con la tasa de liberación más lenta observada en la columna de arena (Figura 8-10), lo que sugiere que el PBAT contribuye a mejorar la estabilidad de la película en medios acuosos y permite una entrega de nutrientes más controlada.

Estos resultados indican que ambos tipos de películas son eficaces para suministrar fertilizante, y que el TPS-PBAT ofrece potencialmente una liberación más controlada y prolongada, característica ventajosa para algunas aplicaciones agrícolas que requieren disponibilidad de nutrientes extendida.



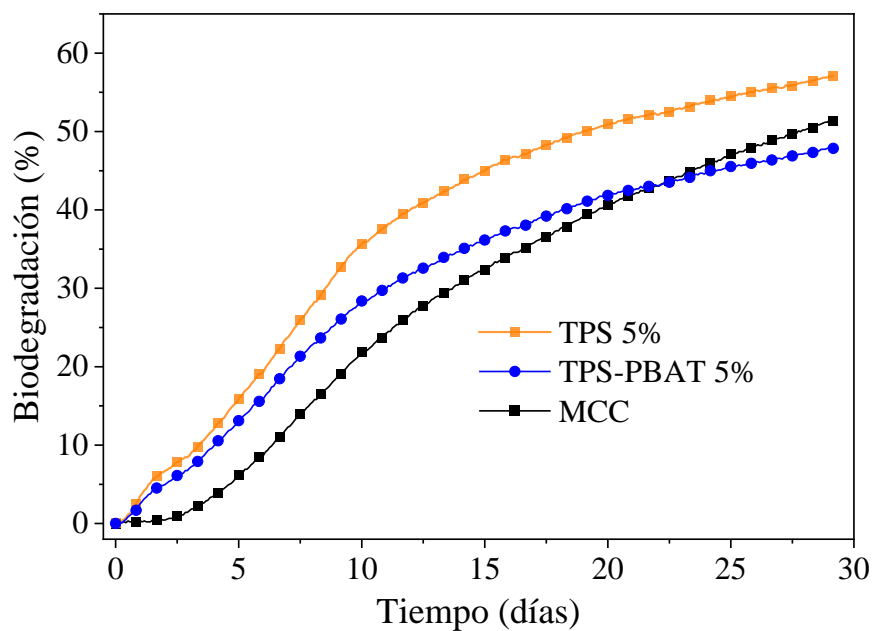
**Figura 8-10.** Perfil de liberación de urea para las películas de TPS y TPS-PBAT que contienen un 5% de fertilizante.

### 8.3.9. Biodegradabilidad en suelo

Finalmente, con fines agronómicos, se evaluó la biodegradabilidad en suelo mediante un ensayo a corto plazo de un mes (Figura 8-11). Aunque ambas películas cargadas con fertilizante se degradaron, la película TPS-PBAT lo hizo de forma más lenta, pero a una velocidad comparable a la celulosa microcristalina. El PBAT introduce dominios dentro de la matriz de TPS que podrían modificar el acceso de las enzimas degradativas presentes en el suelo, influyendo en la cinética global de degradación. Su naturaleza hidrófoba también altera la hidratación, lo que repercute indirectamente en la actividad microbiana. En conjunto, la combinación de TPS con PBAT proporciona un material con mayor resistencia al agua y propiedades de liberación controlada que mantiene el carácter biodegradable, lo que lo convierte en un candidato prometedor para películas agrícolas respetuosas con el medio ambiente.

De forma comparativa, los informes sobre películas comerciales de TPS-PBAT muestran una biodegradación en suelo inferior al 30 % tras 30 días de incubación [73,74]. Estas menores tasas de degradación resaltan el potencial de nuestra mezcla, que alcanza un porcentaje de degradación sustancialmente superior bajo las mismas condiciones. Al superar a los productos disponibles en el

mercado, nuestro material ofrece un equilibrio entre funcionalidad de liberación controlada y compatibilidad ambiental, especialmente atractivo para aplicaciones agrícolas sostenibles.



**Figura 8-11.** Perfil de biodegradación en suelo para las películas de TPS y TPS-PBAT, junto con la referencia (celulosa microcristalina, MCC).

## **8.4. Conclusiones**

Se desarrolló una mezcla biodegradable de TPS-PBAT mediante un método novedoso y escalable. La utilización de glicerol, sorbitol, ácido cítrico, GMS y PEG como plastificantes y compatibilizantes, combinada con la energía mecánica aportada por la extrusión, permitió obtener un material homogéneo que mejora las propiedades mecánicas y físicas del TPS sin emplear sustancias peligrosas.

Al demostrar que una película con 70 % de almidón y 30 % de PBAT puede compatibilizarse en un único paso de extrusión de doble tornillo sin disolventes, se ofrece una ruta de procesamiento inexistente hasta ahora en la literatura sobre TPS-PBAT y se amplía el conocimiento relativo a la producción sostenible, a gran escala, de bioplásticos ricos en almidón.

La mezcla de TPS-PBAT presentó una mayor estabilidad frente al agua, mostrando una hidrofobicidad superior y estable respecto del TPS. Las mediciones de ángulo de contacto confirman su adecuación para aplicaciones agrícolas donde la resistencia a la humedad es crítica.

La incorporación de PBAT al TPS incrementó el módulo de Young, lo que amplía las posibles aplicaciones de la mezcla, por ejemplo, en bandejas de germinación biodegradables. Además, las películas de TPS y TPS-PBAT alcanzaron un 87 % de biodegradación en 100 días bajo condiciones de compostaje, y las pruebas de ecotoxicidad verificaron la ausencia de efectos adversos. Sería conveniente evaluar el desempeño a escala de campo para determinar plenamente su potencial agrícola.

El alto contenido de TPS refuerza la sostenibilidad y la viabilidad económica del material, posicionándolo como alternativa a los plásticos convencionales. En conjunto, este trabajo cubre una brecha identificada al lograr un equilibrio entre propiedades mecánicas, resistencia superficial al agua y desempeño ambiental en una película de TPS-PBAT con elevado contenido de almidón obtenida mediante un proceso completamente verde, constituyendo una contribución original al campo de los plásticos biodegradables.

## Referencias

- [1] Yu Y, Flury M. Unlocking the Potentials of Biodegradable Plastics with Proper Management and Evaluation at Environmentally Relevant Concentrations. *Npj Materials Sustainability* 2024;2:9. <https://doi.org/10.1038/s44296-024-00012-0>.
- [2] Goel V, Luthra P, Kapur GS, Ramakumar SS V. Biodegradable/Bio-plastics: Myths and Realities. *J Polym Environ* 2021;29:3079–104. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02099-1>.
- [3] Ribba L, Lorenzo MC, Tupa M, Melaj M, Eisenberg P, Goyanes S. Processing and Properties of Starch-Based Thermoplastic Matrix for Green Composites, 2021, p. 63–133. [https://doi.org/10.1007/978-981-15-9643-8\\_4](https://doi.org/10.1007/978-981-15-9643-8_4).
- [4] de Melo ECR, Lona LMF, Vieira RP. A Review on the Transformative Effects of Extrusion Parameters on Poly(Butylene adipate-co-terephthalate)/Poly(Lactic acid) Blends in 3D Printing. *J Polym Environ* 2025;33:631–59. <https://doi.org/10.1007/s10924-024-03447-7>.
- [5] Ribba L, Garcia NL, D’Accorso N, Goyanes S. Disadvantages of Starch-Based Materials, Feasible Alternatives in Order to Overcome These Limitations. *Starch-Based Materials in Food Packaging*, Elsevier; 2017, p. 37–76. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809439-6.00003-0>.
- [6] Ribba L, Lopretti M, Montes de Oca-Vásquez G, Batista D, Goyanes S, Vega-Baudrit JR. Biodegradable plastics in aquatic ecosystems: latest findings, research gaps, and recommendations. *Environmental Research Letters* 2022;17:033003. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ac548d>.
- [7] Polman EMN, Gruter G-JM, Parsons JR, Tietema A. Comparison of the aerobic biodegradation of biopolymers and the corresponding bioplastics: A review. *Science of The Total Environment* 2021;753:141953. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141953>.
- [8] Surendren A, Mohanty AK, Liu Q, Misra M. A review of biodegradable thermoplastic starches, their blends and composites: recent developments and opportunities for single-use plastic packaging alternatives. *Green Chemistry* 2022;24:8606–36. <https://doi.org/10.1039/D2GC02169B>.
- [9] Martinez Villadiego K, Arias Tapia MJ, Useche J, Escobar Macías D. Thermoplastic Starch (TPS)/Polylactic Acid (PLA) Blending Methodologies: A Review. *J Polym Environ* 2022;30:75–91. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02207-1>.

- [10] Tan SX, Andriyana A, Ong HC, Lim S, Pang YL, Ngoh GC. A Comprehensive Review on the Emerging Roles of Nanofillers and Plasticizers towards Sustainable Starch-Based Bioplastic Fabrication. *Polymers* (Basel) 2022;14:664. <https://doi.org/10.3390/polym14040664>.
- [11] Bulatović VO, Mandić V, Kučić Grgić D, Ivančić A. Biodegradable Polymer Blends Based on Thermoplastic Starch. *J Polym Environ* 2021;29:492–508. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01874-w>.
- [12] Gunawardene OHP, Gunathilake C, Amaraweera SM, Fernando NML, Wanninayaka DB, Manamperi A, et al. Compatibilization of Starch/Synthetic Biodegradable Polymer Blends for Packaging Applications: A Review. *Journal of Composites Science* 2021;5:300. <https://doi.org/10.3390/jcs5110300>.
- [13] Zinatloo-Ajabshir S, Yousefi A, Jekle M, Sharifianjazi F. Ingenious wheat starch/*Lepidium perfoliatum* seed mucilage hybrid composite films: Synthesis, incorporating nanostructured Dy<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> synthesized via an ultrasound-assisted approach and characterization. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications* 2025;9:100657. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2024.100657>.
- [14] Jian J, Xiangbin Z, Xianbo H. An overview on synthesis, properties and applications of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)–PBAT. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* 2020;3:19–26. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.01.001>.
- [15] Citarrella MC, Scaffaro R, Rallis A, La Mantia FP. Influence of Branching on the Rheology, Filmability and Mechanical and Optical Properties of a Biodegradable and Compostable Co-Polyester. *J Polym Environ* 2024;32:3039–47. <https://doi.org/10.1007/s10924-023-03168-3>.
- [16] Zhai X, Han J, Chang L, Zhao F, Zhang R, Wang W, et al. Effects of starch filling on physicochemical properties, functional activities, and release characteristics of PBAT-based biodegradable active films loaded with tea polyphenols. *Int J Biol Macromol* 2024;277:134505. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.134505>.
- [17] Tian Y, Lei Q, Yang F, Xie J, Chen C. Development of cinnamon essential oil-loaded PBAT/thermoplastic starch active packaging films with different release behavior and antimicrobial activity. *Int J Biol Macromol* 2024;263:130048. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.130048>.

- [18] Perumal N, Sreekantan S, Hamid ZAA, Rusli A, Bhubalan K, Appaturi JN. Effect of Plasticizer and Compatibilizer on Properties of Polybutylene Adipate-Co-Terephthalate (PBAT) with Acetylated Starch. *J Polym Environ* 2024;32:289–302. <https://doi.org/10.1007/s10924-023-02964-1>.
- [19] Nomadolo N, Mtibe A, Ofosu O, Mekoa C, Letwaba J, Muniyasamy S. The Effect of Mechanical Recycling on the Thermal, Mechanical, and Chemical Properties of Poly (Butylene Adipate-Co-Terephthalate) (PBAT), Poly (Butylene Succinate) (PBS), Poly (Lactic Acid) (PLA), PBAT-PBS Blend and PBAT-TPS Biocomposite. *J Polym Environ* 2024;32:2644–59. <https://doi.org/10.1007/s10924-023-03151-y>.
- [20] Yang Q, Li S, Wang X. Strategy for the Preparation of PBAT/Starch Blended Foam with High Resilience and Shrinkage Resistance. *J Polym Environ* 2024;32:3557–68. <https://doi.org/10.1007/s10924-023-03182-5>.
- [21] Xu M, Yan X, Li F, Xiao Y, Li J, Liu Z, et al. Fabrication high toughness poly(butylene adipate-co-terephthalate)/thermoplastic starch composites via melt compounding with ethylene-methyl acrylate-glycidyl methacrylate. *Int J Biol Macromol* 2023;250:126446. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126446>.
- [22] Li C, Chen F, Lin B, Zhang C, Liu C. High content corn starch/Poly (butylene adipate-co-terephthalate) composites with high-performance by physical–chemical dual compatibilization. *Eur Polym J* 2021;159:110737. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110737>.
- [23] Cai K, Wang X, Yu C, Zhang J, Tu S, Feng J. Enhancing the Mechanical Properties of PBAT/Thermoplastic Starch (TPS) Biodegradable Composite Films through a Dynamic Vulcanization Process. *ACS Sustain Chem Eng* 2024;12:1573–83. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c06847>.
- [24] Aouay M, Magnin A, Lancelon-Pin C, Putaux J-L, Boufi S. Mitigating the Water Sensitivity of PBAT/TPS Blends through the Incorporation of Lignin-Containing Cellulose Nanofibrils for Application in Biodegradable Films. *ACS Sustain Chem Eng* 2024;12:10805–19. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c02245>.
- [25] Kong Y, Qian S, Zhang Z, Tian J. The impact of esterified nanofibrillated cellulose content on the properties of thermoplastic starch/PBAT biocomposite films through ball-milling. *Int J Biol Macromol* 2023;253:127462. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127462>.

- [26] Kumar Kesari A, Mulla AM, Razak SM, Munagala CK, Aniya V. Cellulose nanocrystals engineered TPS/PBAT granulation through extrusion process and application for compostable carry bags. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2024;136:623–34. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.02.051>.
- [27] Bumbudsanpharoke N, Harnkarnsujarit N, Chongcharoenyanon B, Kwon S, Ko S. Enhanced properties of PBAT/TPS biopolymer blend with CuO nanoparticles for promising active packaging. *Food Packag Shelf Life* 2023;37:101072. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2023.101072>.
- [28] Dang KM, Yoksan R, Pollet E, Avérous L. Morphology and properties of thermoplastic starch blended with biodegradable polyester and filled with halloysite nanoclay. *Carbohydr Polym* 2020;242:116392. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116392>.
- [29] Peidayesh H, Ondriš L, Saporová S, Kovařáková M, Fričová O, Chodák I. Biodegradable Nanocomposites Based on Blends of Poly(Butylene Adipate–Co–Terephthalate) (PBAT) and Thermoplastic Starch Filled with Montmorillonite (MMT): Physico-Mechanical Properties. *Materials* 2024;17:540. <https://doi.org/10.3390/ma17030540>.
- [30] González Seligra P, Eloy Moura L, Famá L, Druzian JI, Goyanes S. Influence of incorporation of starch nanoparticles in PBAT/TPS composite films. *Polym Int* 2016;65:938–45. <https://doi.org/10.1002/pi.5127>.
- [31] Radhakrishnan S, Das PP, Chaudhary V. Deciphering the pathways for evaluation of nanofillers for polymer composites: biodegradability, sustainability, and emerging applications. *Biomass Convers Biorefin* 2024;14:13659–90. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03548-0>.
- [32] Wongphan P, Panrong T, Harnkarnsujarit N. Effect of different modified starches on physical, morphological, thermomechanical, barrier and biodegradation properties of cassava starch and polybutylene adipate terephthalate blend film. *Food Packag Shelf Life* 2022;32:100844. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100844>.
- [33] Laorenza Y, Harnkarnsujarit N. Surface adhesion and physical properties of modified TPS and PBAT multilayer film. *Food Packag Shelf Life* 2024;44:101312. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2024.101312>.
- [34] Olivato JB, Grossmann MVE, Yamashita F, Eiras D, Pessan LA. Citric acid and maleic anhydride as compatibilizers in starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by one-

- step reactive extrusion. Carbohydr Polym 2012;87:2614–8. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.11.035>.
- [35] Wang H-H, Zhou S-J, Xiong S-J, Liu Q, Tian H, Yu S, et al. High-performance thermoplastic starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends through synergistic plasticization of epoxidized soybean oil and glycerol. *Int J Biol Macromol* 2023;242:124716. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124716>.
- [36] Liu W, Yu W, Wang J, Gao J, Ding Y, Zhang S, et al. Enhanced mechanical and long-lasting antibacterial properties of starch/PBAT blown films via designing of reactive micro-crosslinked starch. *Int J Biol Macromol* 2024;266:131366. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.131366>.
- [37] Dammak M, Fourati Y, Tarrés Q, Delgado-Aguilar M, Mutjé P, Boufi S. Blends of PBAT with plasticized starch for packaging applications: Mechanical properties, rheological behaviour and biodegradability. *Ind Crops Prod* 2020;144:112061. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.112061>.
- [38] Salihu R, Abd Razak SI, Ahmad Zawawi N, Rafiq Abdul Kadir M, Izzah Ismail N, Jusoh N, et al. Citric acid: A green cross-linker of biomaterials for biomedical applications. *Eur Polym J* 2021;146:110271. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110271>.
- [39] Gerard L. Hasenhuettl RWH. *Food Emulsifiers and Their Applications*. Cham: Springer International Publishing; 2019. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-29187-7>.
- [40] Liu ZQ, Yi X-S, Feng Y. Effects of glycerin and glycerol monostearate on performance of thermoplastic starch. *J Mater Sci* 2001;36:1809–15. <https://doi.org/10.1023/A:1017589028611>.
- [41] He X, Zhang F, Li C, Ding W, Jin Y, Tang L, et al. Effect of Starch Plasticization on Morphological, Mechanical, Crystalline, Thermal, and Optical Behavior of Poly(butylene adipate-co-terephthalate)/Thermoplastic Starch Composite Films. *Polymers (Basel)* 2024;16:326. <https://doi.org/10.3390/polym16030326>.
- [42] Tekin İ, Ersus S. Development of thermoplastic starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) biobased active packaging films and potential usage in the food industry. *J Appl Polym Sci* 2024;141. <https://doi.org/10.1002/app.55824>.

- [43] Ferrarezi MMF, de Oliveira Taipina M, Escobar da Silva LC, Gonçalves M do C. Poly(Ethylene Glycol) as a Compatibilizer for Poly(Lactic Acid)/Thermoplastic Starch Blends. *J Polym Environ* 2013;21:151–9. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0480-z>.
- [44] de Souza AG, de Lima GF, Rangari VK, dos Santos Rosa D. Investigation of surface-pegylated nanocellulose as reinforcing agent on PBAT biodegradable nanocomposites. *Polym Compos* 2020;41:4340–52. <https://doi.org/10.1002/pc.25716>.
- [45] Zhai X, Zhang R, Wang W, Hou H. Relationship between phase morphologies and mechanical properties of thermoplastic starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) composite films prepared by extrusion blowing. *Int J Biol Macromol* 2023;224:1356–60. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.10.221>.
- [46] Fernanda Sierra Montes L, Andrea Melaj M, Cecilia Lorenzo M, Ribba L, Alejandra Garcia M. Biodegradable Composite Materials Based on Cassava Starch and Reinforced with Topinambur (*Helianthus tuberosus*) Aerial Part Fiber. *Sustainable Polymer & Energy* 2024;2:10004–10004. <https://doi.org/10.35534/spe.2024.10004>.
- [47] Merino D, Gutiérrez TJ, Mansilla AY, Casalongué CA, Alvarez VA. Critical Evaluation of Starch-Based Antibacterial Nanocomposites as Agricultural Mulch Films: Study on Their Interactions with Water and Light. *ACS Sustain Chem Eng* 2018;6:15662–72. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04162>.
- [48] Altayan MhdM, Al Darouich T, Karabet F. Thermoplastic starch from corn and wheat: a comparative study based on amylose content. *Polymer Bulletin* 2021;78:3131–47. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03262-9>.
- [49] Herniou--Julien C, Mendieta JR, Gutiérrez TJ. Characterization of biodegradable/non-compostable films made from cellulose acetate/corn starch blends processed under reactive extrusion conditions. *Food Hydrocoll* 2019;89:67–79. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.10.024>.
- [50] García NL, Ribba L, Dufresne A, Aranguren M, Goyanes S. Effect of glycerol on the morphology of nanocomposites made from thermoplastic starch and starch nanocrystals. *Carbohydr Polym* 2011;84:203–10. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.024>.
- [51] Morales NJ, Candal R, Famá L, Goyanes S, Rubiolo GH. Improving the physical properties of starch using a new kind of water dispersible nano-hybrid reinforcement. *Carbohydr Polym* 2015;127:291–9. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.071>.

- [52] Anglès MN, Dufresne A. Plasticized Starch/Tunicin Whiskers Nanocomposites. 1. Structural Analysis. *Macromolecules* 2000;33:8344–53. <https://doi.org/10.1021/ma0008701>.
- [53] Aouada FA, Mattoso LHC, Longo E. Enhanced bulk and superficial hydrophobicities of starch-based bionanocomposites by addition of clay. *Ind Crops Prod* 2013;50:449–55. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.07.058>.
- [54] Da Róz AL, Veiga-Santos P, Ferreira AM, Antunes TCR, Leite F de L, Yamaji FM, et al. Water Susceptibility and Mechanical Properties of Thermoplastic Starch–Pectin Blends Reactively Extruded with Edible Citric Acid. *Materials Research* 2016;19:138–42. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0215>.
- [55] Akhir MAM, Zubir SA, Mariatti J. Effect of different starch contents on physical, morphological, mechanical, barrier, and biodegradation properties of tapioca starch and poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend film. *Polym Adv Technol* 2023;34:717–30. <https://doi.org/10.1002/pat.5922>.
- [56] Lago A, Delgado JF, Rezzani GD, Cottet C, Ramírez Tapias YA, Peltzer MA, et al. Multi-Component Biodegradable Materials Based on Water Kefir Grains and Yeast Biomasses: Effect of the Mixing Ratio on the Properties of the Films. *Polymers (Basel)* 2023;15:2594. <https://doi.org/10.3390/polym15122594>.
- [57] González Seligra P, Medina Jaramillo C, Famá L, Goyanes S. Data of thermal degradation and dynamic mechanical properties of starch–glycerol based films with citric acid as crosslinking agent. *Data Brief* 2016;7:1331–4. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2016.04.012>.
- [58] Seligra PG, Medina Jaramillo C, Famá L, Goyanes S. Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch–glycerol with citric acid as crosslinking agent. *Carbohydr Polym* 2016;138:66–74. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.11.041>.
- [59] Ke H, Li D, Wang X, Wang H, Cai Y, Xu Y, et al. Thermal and mechanical properties of nanofibers-based form-stable PCMs consisting of glycerol monostearate and polyethylene terephthalate. *J Therm Anal Calorim* 2013;114:101–11. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2856-7>.
- [60] Hirose S, Kobashigawa K, Izuta Y, Hatakeyama H. Thermal degradation of polyurethanes containing lignin studied by TG-FTIR. *Polym Int* 1998;47:247–56. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199811\)47:3<247::AID-PI966>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199811)47:3<247::AID-PI966>3.0.CO;2-F).

- [61] Li M, Jia Y, Shen X, Shen T, Tan Z, Zhuang W, et al. Investigation into lignin modified PBAT/thermoplastic starch composites: Thermal, mechanical, rheological and water absorption properties. *Ind Crops Prod* 2021;171:113916. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113916>.
- [62] Chang CC, Trinh BM, Mekonnen TH. Robust multiphase and multilayer starch/polymer (TPS/PBAT) film with simultaneous oxygen/moisture barrier properties. *J Colloid Interface Sci* 2021;593:290–303. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.03.010>.
- [63] Garalde RA, Thipmanee R, Jariyasakoolroj P, Sane A. The effects of blend ratio and storage time on thermoplastic starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) films. *Heliyon* 2019;5:e01251. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01251>.
- [64] Zullo R, Iannace S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. *Carbohydr Polym* 2009;77:376–83. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.01.007>.
- [65] Kahvand F, Fasihi M. Plasticizing and anti-plasticizing effects of polyvinyl alcohol in blend with thermoplastic starch. *Int J Biol Macromol* 2019;140:775–81. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.185>.
- [66] Rodrigues BVM, Silva AS, Melo GFS, Vasconcelos LMR, Marciano FR, Lobo AO. Influence of low contents of superhydrophilic MWCNT on the properties and cell viability of electrospun poly (butylene adipate-co-terephthalate) fibers. *Materials Science and Engineering: C* 2016;59:782–91. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.10.075>.
- [67] Tavares LB, Ito NM, Salvadori MC, dos Santos DJ, Rosa DS. PBAT/kraft lignin blend in flexible laminated food packaging: Peeling resistance and thermal degradability. *Polym Test* 2018;67:169–76. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.03.004>.
- [68] Aversa C, Barletta M, Cappiello G, Gisario A. Compatibilization strategies and analysis of morphological features of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)/poly(lactic acid) PLA blends: A state-of-art review. *Eur Polym J* 2022;173:111304. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111304>.
- [69] Matusinho IA dos S, Ramos TF, de Oliveira JB, Pedroso EF, de Souza PP, Patricio PS de O. INFLUENCE OF STARCH SOURCE ON PROPERTIES OF BLENDS BASED ON THERMOPLASTIC STARCH AND POLY(BUTYLENE-ADIPATE-CO-

- TEREPHTHALATE). Carbohydrate Polymer Technologies and Applications 2024;7:100433. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2024.100433>.
- [70] Fourati Y, Tarrés Q, Mutjé P, Boufi S. PBAT/thermoplastic starch blends: Effect of compatibilizers on the rheological, mechanical and morphological properties. Carbohydr Polym 2018;199:51–7. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.07.008>.
- [71] Barrena R, Font X, Gabarrell X, Sánchez A. Home composting versus industrial composting: Influence of composting system on compost quality with focus on compost stability. Waste Management 2014;34:1109–16. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.02.008>.
- [72] Ha PTT, Son NT, Khoi N Van, Trang PT, Duc NT, Anh PN, et al. Poly(butylene adipate-co-terephthalate)/thermoplastic canna starch (*Canna edulis* ker.) (PBAT/TPS) blend film – A novel biodegradable material. Journal of the Indian Chemical Society 2024;101:101245. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2024.101245>.
- [73] Degli-Innocenti F, Barbale M, Chinaglia S, Esposito E, Pecchiari M, Razza F, et al. Analysis of the microplastic emission potential of a starch-based biodegradable plastic material. Polym Degrad Stab 2022;199:109934. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109934>.
- [74] Tosin M, Pischedda A, Degli-Innocenti F. Biodegradation kinetics in soil of a multi-constituent biodegradable plastic. Polym Degrad Stab 2019;166:213–8. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.034>.

# **Capítulo 9 - Conclusiones generales y perspectivas futuras**

## **9.1. Conclusiones generales**

La presente tesis doctoral abordó el diseño, desarrollo y evaluación de sistemas poliméricos biobasados y/o biodegradables para aplicaciones agroindustriales orientadas a la conservación poscosecha de frutas y a la liberación controlada de fertilizantes. Se desarrollaron recubrimientos comestibles activos, películas biodegradables obtenidas mediante técnicas de laboratorio e industriales, mallas electroestiradas de PBAT, sobres activos multicapa y mezclas TPS-PBAT con fertilizantes para uso agrícola.

Los recubrimientos a base de alginato con carvacrol y de almidón con ácido salicílico demostraron eficacia para preservar la calidad poscosecha de arándanos andinos y frutillas, respectivamente, al disminuir la tasa de respiración y la pérdida de peso y mantener la firmeza.

Las películas de almidón con ácido salicílico obtenidas por casting presentaron mejoras significativas en propiedades mecánicas, barrera al vapor de agua y protección frente a radiación UV, manteniendo su biodegradabilidad y ausencia de ecotoxicidad.

El procesamiento mediante extrusión y termocompresión evidenció que la fuente botánica del almidón influye de forma determinante en la procesabilidad y en las propiedades del material, identificándose un mayor potencial para el procesamiento mediante estos métodos industriales en el almidón de papa.

Las mallas electroestiradas de PBAT obtenidas presentaron propiedades adecuadas para su integración en sistemas multicapa, y su incorporación en sobres activos contribuyó a ralentizar los cambios de color, prevenir la pérdida de firmeza y reducir la tasa respiratoria y la producción de etileno en bananas durante el almacenamiento.

Asimismo, la combinación de TPS y PBAT con compatibilizantes y plastificantes permitió obtener materiales con buena estabilidad térmica y mecánica, capaces de liberar urea de forma progresiva (empleada como modelo de fertilizante) y con elevada tasa de desintegración en condiciones de compostaje, sin efectos ecotóxicos detectables.

Esta tesis contribuyó al desarrollo de alternativas tecnológicas que podrían contribuir a reducir las pérdidas y el desperdicio de alimentos, disminuir el uso de plásticos convencionales y a hacer uso

eficiente de insumos agrícolas. El empleo de materias primas renovables, polímeros sintéticos biodegradables y de técnicas de procesamiento escalables (extrusión, termocompresión y electroestirado) permitió generar soluciones originales que combinan conocimiento científico con un enfoque tecnológico y aplicado. Estos desarrollos no solo amplían el conocimiento sobre polímeros biobasados y biodegradables, sino que también ofrecen prototipos funcionales y metodologías transferibles al sector agroindustrial.

## 9.2. Perspectivas futuras

A partir de los avances alcanzados en esta investigación, se abren líneas de trabajo que podrían potenciar el desarrollo y aplicación de materiales biodegradables funcionales en contextos agroindustriales. Una de las perspectivas consiste en continuar optimizando las formulaciones de compuestos activos, tanto en envases como en sistemas de liberación, evaluando nuevos agentes naturales con propiedades antimicrobianas o antioxidantes.

Desde el punto de vista de la sostenibilidad, será esencial llevar a cabo análisis de ciclo de vida que cuantifiquen el impacto ambiental de los materiales propuestos desde su producción hasta su degradación final, comparándolos con materiales convencionales. Esta información permitirá validar el verdadero aporte ambiental de las soluciones desarrolladas y facilitar su inserción en cadenas de valor agroalimentarias orientadas a la economía circular.

En paralelo, podría explorarse la integración de estos materiales en tecnologías emergentes de envasado inteligente, tales como sistemas con indicadores visuales de frescura, sensores de gases, o componentes que respondan a estímulos ambientales. Estos desarrollos permitirían ofrecer productos con funciones avanzadas, capaces de monitorear y mejorar la conservación de alimentos en tiempo real.

Finalmente, la colaboración con empresas del sector agroalimentario y del envasado será fundamental para avanzar en el escalado industrial, validación en entornos productivos y transferencia tecnológica. La interacción academia-industria permitirá adaptar las soluciones propuestas a las necesidades del mercado y evaluar su viabilidad económica, productiva y normativa.

Estas perspectivas consolidan la proyección de este trabajo más allá de los logros obtenidos, apuntando hacia el diseño de materiales biodegradables funcionales cada vez más sofisticados, eficaces y sustentables, capaces de contribuir activamente a los desafíos ambientales y productivos de la agroindustria.

### 9.3. Lista de publicaciones

- **Díaz-Díaz ED**, Ribba L, Makovec Juan, Melaj M, Bernal Celina, Goyanes S, Salvay AG. Development of biodegradable films for sustainable agricultural applications by using thermoplastic potato starch and PBAT. *Journal of Applied Polymer Science* 2025; e57685 <https://doi.org/10.1002/app.57685>.
- **Díaz-Díaz ED**, Maldonado Haro ML, Patriarca A, Melaj M, Foresti ML, López-Córdoba A, Goyanes S. Assessment of the enhancement potential of salicylic acid on physicochemical, mechanical, barrier, and biodegradability features of potato starch films. *Food Packag Shelf Life* 2023; 38:101108. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2023.101108>.
- Medina-Jaramillo C, Quintero-Pimiento C, **Díaz-Díaz D**, Goyanes S, López-Córdoba A. Improvement of Andean Blueberries Postharvest Preservation Using Carvacrol/Alginate-Edible Coatings. *Polymers (Basel)* 2020; 12:2352. <https://doi.org/10.3390/polym12102352>.
- Riba LI, Ochoa Yepes OJ, **Díaz Díaz ED**, Goyanes SN. Alternativas a los Plásticos Convencionales: las dos caras de los plásticos verdes. In: Sbarbati Nudelman N, editor. *Residuos plasticos en argentina: Su impacto ambiental y en el desafio de la economia circular*, vol. 1. ANCEFEN, Ciudad Autónoma de Buenos Aires: 2020, p. 42–57.

## 9.4. Trabajos presentados a congresos

- **ED. Díaz - Díaz**, S. Goyanes. “Desarrollo sostenible de películas biodegradables utilizando almidón de papa termoplástico y PBAT como una alternativa renovable”, XV Simposio Argentino de Polímeros – I Congreso Argentino de Materiales Compuestos – SAP COMAT 2023, Mar del Plata, del 4 al 7 de diciembre del 2023.
- **Edgar Darío Díaz Díaz**, María Luisa Maldonado, Andrea Patriarca, Mariana Melaj, María L. Foresti, Alex López Córdoba, Silvia Goyanes. “New Multifunctional Film-Forming Materials For Application in Food Preservation”, 10th SHELF LIFE INTERNATIONAL MEETING (SLIM 2022), Bogotá, Colombia, del 28<sup>th</sup> de November – 1<sup>th</sup> December 2022.
- Mariana Andrea Melaj, **Edgar Darío Díaz Díaz**, María Laura Foresti, Celina Raquel Bernal, Silvia Goyanes. “Biodegradation of a starch film in home composting: effect of the presence of a fungicide - (ID: 2141)”, WCCCE11 – 11<sup>th</sup> Word Congress of chemical Engineering, Buenos Aires, June 4-8, 2023.
- Lucía Marisol Quintero-Borregales, **Edgar Darío Díaz-Díaz**, Goyanes Silvia y Famá Lucía. “Efecto del uso de NP-ZnO en nanocompuestos de almidón de mandioca para su empleo en la industria de envases”, Encuentro Argentino y Latinoamericano de Ingeniería CADI / CLADI / CAEDI, Buenos Aires, 5, 6 7 de diciembre del 2021.
- **Edgar Darío Díaz-Díaz**, Lucía Marisol Quintero-Borregales, Lucía Famá y Silvia Goyanes “Películas comestibles a partir de mezclas de almidón de mandioca y harinas comerciales de arveja y porotos para su uso en envases de alimentos”, Encuentro Argentino y Latinoamericano de Ingeniería CADI / CLADI / CAEDI, Buenos Aires, 5, 6 7 de diciembre del 2021.
- Lucia M. Quintero-Borregales, **Edgar D. Diaz-Diaz**, Lucas Guz, Goyanes Silvia, Fama Lucia. “Effect of NP-ZnO in cassava starch nanocomposites developed by flat-die extrusion for their use in packaging”, Live and On-demand 6<sup>th</sup> Green and Sustainable Chemistry Conference, Live and On-demand, 16–18 November 2021.

# Anexo A – Ficha técnica carbón activado



## FICHA TECNICA Carbón Activado Vegetal - Grado Alimenticio -

El carbón activado vegetal CARBOCLEAN tiene su origen en el proceso de carbonización del residual no utilizable (biomasa) de la industria maderera argentina, cuya trazabilidad se encuentra en especies tales como quebracho blanco, algarrobo y eucalipo.

Su activación es a través de un proceso térmico con el que alcanzan abundantes canales macro y meso porosos, óptimos para diversas aplicaciones en industria tales como la alimenticia, cosmética y cuidado personal, química, vitivinícola y farmacéutica.

PARAMETROS	VALORES	REFERENCIA	U/M	METODO
Cenizas a 950°C	7	12	% m/m	ASTM D 5530/01
Humedad	3.9	4	% m/m	Secado a 105°C
pH	7.2	Alcalino	UpH	EPA 9045/04
N° Iodo (bh)	622	500 - 850	mg/g	ASTM D 4607/07
N° Iodo (bs)	865	850 - 1250	mg/g	ASTM D 4607/07
Area Superficial Específica	615	50 - 2500	m2/g	ASTM D 2862/00
Volumen del Poro	0.72	0.2 - 1.0	cm3/g	ASTM D 2862/00
Densidad aparente	0.49	0.26 - 0.65	g/cm3	ASTM D 2854/00
Origen Materia Prima	Carbonilla de Madera			

Datos Certificados por:

ABS Corporación: OT 18-060717-02 / S.E.: 6042-10  
CETEQUI: OT 20210930-B

Granulometrías disponibles:

- Polvo fino arenoso (Mesh 18x40)
- Talco impalpable (Mesh 40x60)

Presentaciones disponibles:

- Bolsa plástica de 1Kg
- Bolsa tricapa de 20 Kg



# Anexo B – Ficha técnica zeolita natural



## FICHA TECNICA ZEOLITA TODAS LAS GRANULOMETRIAS

**ZEOLCOL S.A.S**

**NIT: 900305553-6**

### 1. DESCRIPCION DEL PRODUCTO:

- 1.1 Nombre comercial: ZEOLITA NATURAL
- 1.2 Registro de venta: Colombia (ICA) 6610
- 1.3 Clase de producto: Mineral natural / varios usos.
- 1.4 Tipo de formulación: Granulado (05-08, 1,2,3,4) y Polvo.
- 1.5 Categoría Toxicológica: No aplica
- 1.6 Presentación: 50 kg

### 2. COMPOSICION GARANTIZADA POR ESTUDIOS DE LABORATORIO:

Elemento	Expresión	Resultados	Unid	Método Analítico
POTASIO TOTAL	K <sub>2</sub> O	0,13 - 1,5	%	(EMISION LLAMA) MET. INTERNO
CALCIO TOTAL	CaO	3,15 - 5,78	%	(ABS. ATOMICA) MET. INTERNO
MAGNESIO TOTAL	MgO	1,73	%	(ABS. ATOMICA) MET INTERNO
HIERRO TOTAL	Fe	3,50	%	ABS.ATOMICA) MET INTERNO
ALUMINIO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	%	ABSORCIÓN ATÓMICA-NORMA TÉCNICA COLOMBIANA NTC 1369 Y NTC 5167
SODIO TOTAL	Na	0,6 - 2,4	%	(EMISION LLAMA) MET. INTERNO
SILICIO TOTAL	SiO <sub>2</sub>	53,0 - 67,4	%	(ABS. ATOMICA) MET. INTERNO

Parámetro Evaluado	Concentración	Unidad	Metodología Analítica de Referencia
pH	7,5	%	Potencio métrico-norma técnica colombiana NTC 5167
Humedad	4,7 - 4,9	%	Gravimetría-norma técnica colombiana NTC 5167
Retención de humedad	32,8 - 44,00	%	Gravimetría-norma técnica colombiana NTC 5167
Capacidad de intercambio catiónico	52,0 - 89,1	me/100g	Acetato de amonio 1N PH 7-norma técnica colombiana NTC 5167
Clinoptilolita	43,0 - 69,0	%	Microscopía Electrónica de Barrido

FECHA DE ACTUALIZACIÓN: V 01 14

NOTA: LA ZEOLITA NATURAL SE TESTEA DE VARIOS SITIOS DE LA MINA, LOS LOTES SE ESTABLECEN POR FECHA DE EXPLOTACIÓN DE ACUERDO A LOS HISTORIOS DE VENTAS ANUALES, LO QUE NO ESTABLECE UNA HOMOGENEIDAD EN EL RESULTADO POR LO QUE LOS ANALISIS SON PROMEDIADOS.

### Página 1

ZEOLCOL S.A.S

NIT: 900305553-6

CARRERA 19 No 27-20

CELULAR: 3105410654

ARMENIA / QUINDIO

WWW.ZEOLCOL.COM

## Anexo C – Modificación alcalina de la zeolita natural

### C.1. Materiales

Se empleó zeolita natural en polvo (ZEOCOL S.A.S, Quindío, Colombia), hidróxido de potasio (sigma aldrich, Buenos Aires, Argentina), Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico. Se utilizó agua desionizada para preparar los reactivos.

### C.2. Reducción de tamaño de partícula y modificación química de zeolitas naturales

#### C.2.1. Reducción de tamaño de partícula

Se realizó la molienda de zeolita natural, utilizando un Desintegrador Universal de Alta Velocidad (Arcano, Buenos Aires, Argentina), operado a 24000 rpm durante 60 segundos (Figura C-1a).



**Figura C-1.** Esquema del proceso de obtención tamaños de partícula de zeolitas: Molienda en equipo desintegrador de alta velocidad (a) y Tamizado secuencial (b).

Este paso inicial permitió reducir el tamaño de las partículas de la zeolita, para su posterior clasificación granulométrica. Seguidamente, las partículas resultantes fueron sometidas a un proceso de tamizado secuencial a través de una serie de mallas con diferentes tamaños de abertura (Tabla C-1), utilizando un tamiz vibratorio COSACOV® (Buenos Aires, Argentina) (Figura C-1b). El tamizado vibratorio facilitó la separación de las partículas en fracciones según su tamaño, permitiendo obtener una distribución de las partículas en función de su granulometría.

**Tabla C-1.** Clasificación de muestras según tamaño de malla y abertura.

Muestra	Malla	Abertura
M1	-	-
M2	80	180 $\mu$
M3	120	125 $\mu$
M4	140	106 $\mu$
M5	200	75 $\mu$
M6	325	45 $\mu$

### C.2.2. Tratamiento térmico-alcálico de la zeolita

Se modificaron zeolitas naturales mediante el método descrito por Shenoy y col. [1]. Las muestras obtenidas luego de la reducción de tamaño de partícula, se sometieron a calcinación a 400 °C durante 4 horas. Posteriormente, las zeolitas fueron suspendidas en una solución de KOH 1M bajo agitación durante 48 horas, Luego de esto, las cargas se sometieron a filtración y lavado con agua y se realizó una segunda calcinación en las mismas condiciones. Finalmente, las zeolitas modificadas fueron enfriadas a temperatura ambiente y almacenadas en un recipiente herméticamente sellado hasta su uso.

### C.2.3. Caracterización morfológica y composición química de las zeolitas

La superficie de las zeolitas se analizó utilizando microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM Zeiss LEO 982 GEMINI).

### C.2.4. Análisis de la química superficial de las zeolitas mediante FTIR

Se evaluó la química superficial de las zeolitas mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Los espectros se obtuvieron con un espectrofotómetro Jasco 4100 (JASCO Corp. Hachioji, Japón) con un accesorio porta polvos. Para cada muestra se registraron 64 escaneos en el intervalo 4000–600  $\text{cm}^{-1}$  con resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$  y ángulo de incidencia de 45°. Los datos se procesaron con el software Spectra Manager a fin de corregir la línea base y normalizar la absorbancia antes del análisis comparativo.

## C.3. Resultados

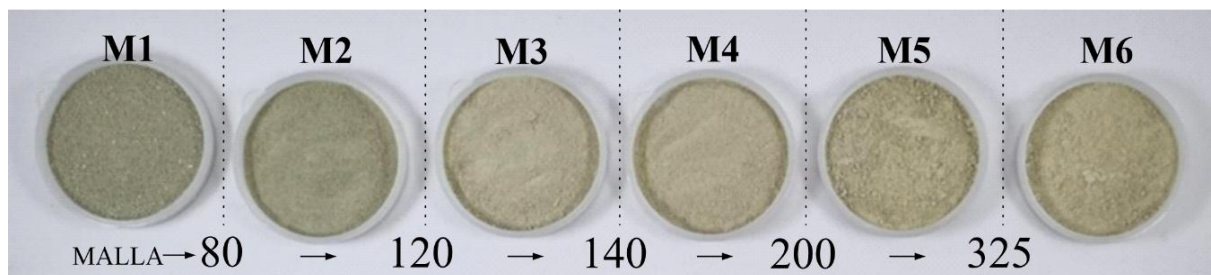
### C.3.1. Reducción de tamaño de partícula

Las partículas de zeolita fueron clasificadas en seis fracciones granulométricas tras someterlas a un proceso de tamizado, utilizando mallas con aberturas definidas. En la Tabla C-2 se muestra la distribución de estas fracciones según su tamaño de partícula, abarcando desde partículas mayores a 180  $\mu\text{m}$  hasta aquellas menores a 45  $\mu\text{m}$ .

**Tabla C-2.** Clasificación de Muestras Según el Tamaño de Partícula.

Muestra	Tamaño de partícula
M1	$x > 180\mu$
M2	$180\mu < x \leq 125\mu$
M3	$125\mu < x \leq 106\mu$
M4	$106\mu < x \leq 75\mu$
M5	$75\mu < x \leq 45\mu$
M6	$x \leq 45\mu$

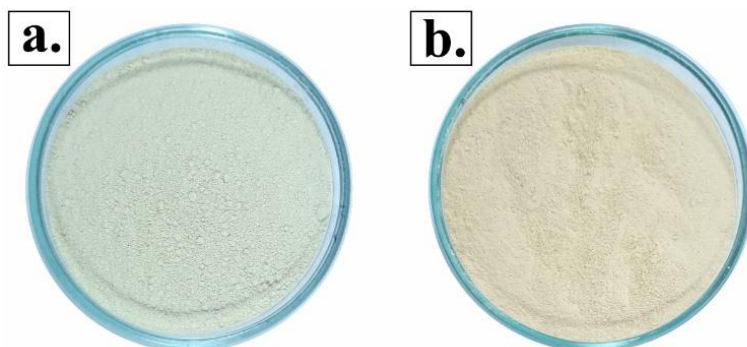
Esta clasificación permitió identificar los rangos específicos de tamaño. Además, la Figura C-2 muestra la apariencia visual de las muestras de zeolita molidas y clasificadas por sus fracciones granulométricas.



**Figura C-2.** Aspecto visual de la zeolita tamizada en las diferentes aberturas de malla.

### C.3.2. Cambios en la morfología de la zeolita natural

La Figura C-3 ilustra los cambios visuales en la zeolita tras diferentes tratamientos, específicamente para la muestra M6. La Figura C-3a muestra la zeolita en su estado natural; la Figura C-3b la muestra la zeolita después del tratamiento térmico y alcalino con KOH



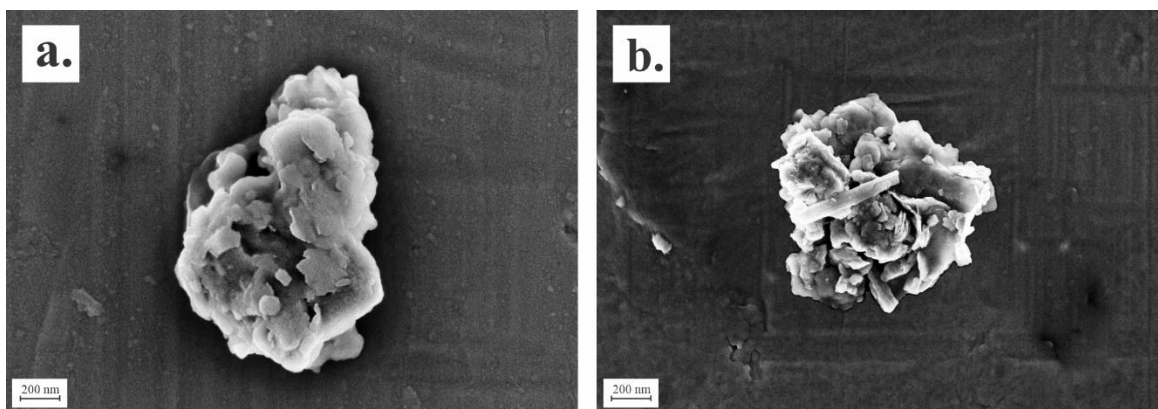
**Figura C-3.** Cambios visuales en la zeolita tras diferentes tratamientos: zeolita natural (a) y zeolita modificada con tratamiento térmico y alcalino (b)

La Figura C-4 muestra la transformación morfológica de la zeolita tras ser tratada con KOH, comparada con su estado natural. La zeolita natural (Figura C-4a.) presenta una estructura compacta y homogénea. Tras el tratamiento con KOH (Figura C-4b), la zeolita revela una textura significativamente áspera y heterogénea, caracterizada por una evidente erosión producto del tratamiento alcalino. Estas alteraciones en la superficie sugieren una ampliación de la actividad superficial y un incremento en los sitios disponibles.

Estudios previos como Greoen y col. [2], se han centrado en introducir mesoporos en la estructura de las zeolitas mediante un proceso de desilicatación en un medio alcalino. Este proceso crea mesoporos intracristalinos, es decir, dentro del cristal de la zeolita, sin alterar significativamente propiedades fundamentales como la acidez o el ordenamiento cristalino. La formación de mesoporos depende de las condiciones de tratamiento (temperatura, tiempo y concentración de NaOH), con un impacto notable en la morfología cristalina. Las zeolitas tratadas presentan un aumento en el tamaño de los poros en comparación con las no tratadas, lo que mejora la capacidad de difusión.

Por otro lado, Oliveira y col. [3], también destaca que la morfología de las zeolitas tratadas cambia significativamente debido a la formación de mesoporos intracristalinos. La desilicatación implica la extracción controlada de átomos de silicio, generando poros en el rango de los mesoporos (2-50 nm), lo que mejora la accesibilidad de las moléculas a los sitios activos de la zeolita. Los cambios morfológicos incluyen la aparición de grietas y perforaciones en la superficie de los cristales, lo que

incrementa la porosidad sin afectar considerablemente la acidez ni la cristalinidad. Este tratamiento es eficiente, económico y permite crear estructuras jerárquicas con una mejor difusión, haciéndolo ideal para aplicaciones catalíticas.

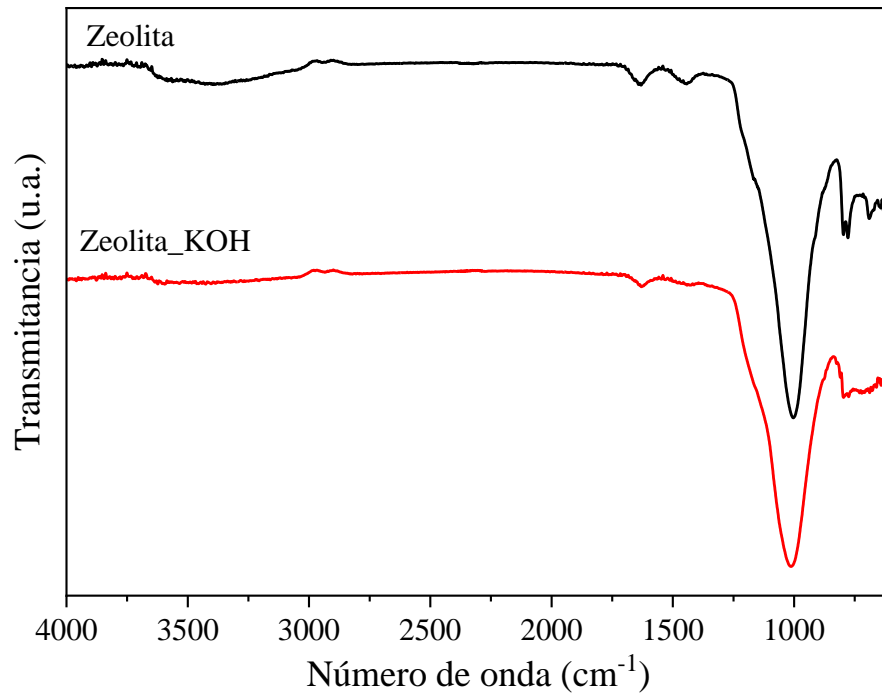


**Figura C-4.** Cambios en la morfología de la zeolita según el tratamiento: Zeolita Natural (a) y Zeolita modificada con KOH (b).

### C.3.3. Análisis FTIR de zeolita natural y modificada con KOH

La Figura C-5 presenta los espectros FTIR comparativos de la zeolita natural y la zeolita tras el tratamiento alcalino con KOH. Los espectros se registraron en el intervalo de  $4000-600\text{ cm}^{-1}$ . En todos los casos se identifican las bandas características de las zeolitas en torno a  $3620$ ,  $3405$ ,  $1634$ ,  $1452$ ,  $1011$ ,  $798$ ,  $778$ ,  $690$ ,  $671$ ,  $642$  y  $615\text{ cm}^{-1}$ , típicas de las zeolitas naturales [4–9]. Las bandas localizadas cerca de  $3627$  y  $3400\text{ cm}^{-1}$  son atribuibles al grupo funcional  $-\text{OH}$ , mientras que la banda en  $1634\text{ cm}^{-1}$  se asocia con la vibración de flexión del grupo  $\text{OH}$  del agua adsorbida. Por otro lado, las bandas relacionadas con las vibraciones internas de los enlaces  $\text{Si}-\text{O}(\text{Si})$  y  $\text{Si}-\text{O}(\text{Al})$  en los puentes tetraédricos de oxígeno-aluminio y oxígeno-silicio, se detectan en frecuencias inferiores a  $1200\text{ cm}^{-1}$  [7].

En el rango de  $600$  a  $800\text{ cm}^{-1}$ , las bandas observadas se atribuyen a la presencia de cationes intercambiables, las cuales se originan debido a vibraciones pseudocristalinas [10] Cabe destacar que, tras el tratamiento alcalino, se evidencia una disminución en la intensidad de estas bandas, lo que puede atribuirse a la decationización y desilicatación de la zeolita [8].



**Figura C-5.** Espectros FTIR de las muestras de zeolita natural y zeolita modificada con tratamiento alcalino.

## Referencias

- [1] Shenoy S, Pathak N, Molins A, Toncheva A, Schouw T, Hemberg A, et al. Impact of relative humidity on ethylene removal kinetics of different scavenging materials for fresh produce industry. *Postharvest Biol Technol* 2022;188:111881. <https://doi.org/10.1016/J.POSTHARVBIO.2022.111881>.
- [2] Groen JC, Peffer LAA, Moulijn JA, Pérez-Ramírez J. On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium. *Microporous and Mesoporous Materials* 2004;69:29–34. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2004.01.002>.
- [3] Oliveira DS, Lima RB, Pergher SBC, Caldeira VPS. Hierarchical Zeolite Synthesis by Alkaline Treatment: Advantages and Applications. *Catalysts* 2023;13:316. <https://doi.org/10.3390/catal13020316>.
- [4] Ates A. Role of modification of natural zeolite in removal of manganese from aqueous solutions. *Powder Technol* 2014;264:86–95. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2014.05.023>.
- [5] Hu X, Zhang L, An Y, Wang W, Li H, Lian Z. Simultaneous removal of manganese and ammonium nitrogen from mine water using sodium hexametaphosphate modified natural zeolite loaded by 3D MnOx. *J Environ Chem Eng* 2024;12:112509. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2024.112509>.
- [6] Elaiopoulos K, Perraki T, Grigoropoulou E. Monitoring the effect of hydrothermal treatments on the structure of a natural zeolite through a combined XRD, FTIR, XRF, SEM and N<sub>2</sub>-porosimetry analysis. *Microporous and Mesoporous Materials* 2010;134:29–43. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2010.05.004>.
- [7] Korkuna O, Lebeda R, Skubiszewska-Zięba J, Vrublevs'ka T, Gun'ko VM, Ryczkowski J. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite. *Microporous and Mesoporous Materials* 2006;87:243–54. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2005.08.002>.
- [8] Ates A, Hardacre C. The effect of various treatment conditions on natural zeolites: Ion exchange, acidic, thermal and steam treatments. *J Colloid Interface Sci* 2012;372:130–40. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2012.01.017>.

- [9] Christidis GE, Moraetis D, Keheyan E, Akhalbedashvili L, Kekelidze N, Gevorkyan R, et al. Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece. *Appl Clay Sci* 2003;24:79–91. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(03\)00150-9](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00150-9).
- [10] Ates A, Akgül G. Modification of natural zeolite with NaOH for removal of manganese in drinking water. *Powder Technol* 2016;287:285–91. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2015.10.021>.