

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL ECUADOR FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y
NATURALES
ESCUELA DE CIENCIAS BIOLÓGICAS

MONOGRAFÍA

Nombre del estudiante: Richard Anderson Duchi Asoma Porcentaje de créditos: 100%

Nombre del tutor: Augusto César Oviedo Chávez

Título de monografía: Análisis de estrategias de modificación química de biopolímeros naturales (almidón, celulosa y quitosano) para mejorar su resistencia al agua.

Área en la que se inscribe la investigación: Bioquímica (Sublínea: Aprovechamiento de residuos)

Quito, 2025

CERTIFICACIÓN

Certifico que la Monografía correspondiente a la carrera de QUÍMICA, del Sr. Richard Anderson Duchi Asoma ha sido concluida de conformidad con las normas establecidas; por lo tanto, puede ser presentada para la calificación correspondiente.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo que es fruto de esfuerzo y perseverancia, en primer lugar, a Dios que es fuente inagotable de sabiduría, de fortaleza y guía en cada paso de mi camino.

En segundo lugar, con el más profundo agradecimiento y amor, a mis queridos padres quienes, con su incondicional apoyo, sacrificio e invaluable motivación, han sido el pilar fundamental en la construcción de la persona que hoy soy. Su fe en mí ha sido la motivación más grande.

Finalmente, a mi hermano y hermanas, por su constante compañía y por ser cada uno a su manera, una inspiración y un aliento para seguir adelante y alcanzar mis metas. Su apoyo ha sido invaluable en este recorrido.

Tabla de contenido

1.RESUMEN.....	1
2.ABSTRACT	1
3.INTRODUCCIÓN	2
4.OBJETIVOS	3
4.2.Objetivo específico:	4

5.MARCO TEORICO	5
5.1.Funcionamiento de los bioplásticos	5
5.2.Principales características de los bioplásticos	5
5.4.Versatilidad aplicativa	6
5.5.Viabilidad ecológica	6
5.6.Ventajas de los bioplásticos	6
5.7.Biopolímeros naturales modificados	8
5.8.Quitosano modificado	18
5.9.Técnicas de validación propuesta	23
5.10.Reacciones globales.....	25
5.11.Procesos mecánicos.....	26
5.12.Método de recubrimiento	26
5.13.Optimización de parámetros	27
5.14.Caracterización Estructural y Química de las Modificaciones	27
5.15.Evaluación de la hidrofobicidad y propiedades de barrera	29
5.16.Análisis de propiedades mecánicas y morfológicas superficiales	31
5.17.Evaluación de la Sostenibilidad y Viabilidad Industrial.....	32
6.CONCLUSIONES.....	34
7.BIBLIOGRAFIAS	34

1. RESUMEN

La presente monografía menciona problemáticas ambientales causada por los polímeros convencionales y, en consecuencia, la búsqueda alternativa y sostenible en la que se destaca los biopolímeros naturales como el almidón, celulosa y quitosano, por su biodegradabilidad y su acceso económico. El objetivo general de este trabajo fue analizar las diferentes estrategias de modificación química en bioplásticos de almidón, celulosa y quitosano para mejorar su resistencia al agua, sostenibilidad ambiental y potencial aplicación industrial. Se exploró diferentes técnicas como esterificación, eterificación y silanización para introducir grupos hidrofóbicos que impiden o cesan la formación de puentes de hidrógenos con el agua para de esa forma y disminuir así su interacción que, a su vez, mejora las propiedades de barrera e implementa recubrimientos superficiales hidrofóbicos. Se concluye que la propuesta de modificación química es crucial para potenciar la resistencia al agua en los biopolímeros para de esa manera superar sus limitaciones y posicionarlo como alternativas viable y sostenible frente a los polímeros tradicionales.

Palabras claves: Esterificación, Eterificación, Silanización, Hidrofobicidad, Interacción.

2. ABSTRACT

This monograph addresses the environmental problems caused by conventional polymers and, consequently, the search for alternative and sustainable solutions, highlighting natural biopolymers such as starch, cellulose, and chitosan due to their biodegradability and affordable availability. The overall objective of this work was to analyze different chemical modification strategies for starch, cellulose, and chitosan bioplastics to improve their water resistance, environmental sustainability, and potential industrial application. Different techniques such as esterification, etherification, and silanization were explored to introduce hydrophobic groups that prevent or stop the formation of hydrogen bonds with water, thereby decreasing their interaction, which in turn improves barrier properties and implements hydrophobic surface coatings. It is concluded that the chemical modification approach is crucial to improve the water resistance of biopolymers, thereby overcoming their limitations and positioning them as viable and sustainable alternatives to traditional polymers.

Keywords: Esterification, Etherification, Silanization, Hydrophobicity, Interaction.

3. INTRODUCCIÓN

Los polímeros, comúnmente conocidos como plásticos, son materiales sintéticos o semisintéticos que han transformado la vida moderna debido a su versatilidad, durabilidad y bajo costo. Desde su primera creación en 1862 y el inicio de su producción industrial en la década de 1940, los plásticos han impulsado avances en sectores como la medicina, el transporte, el embalaje y la construcción. Actualmente, el mercado global de plásticos está valorado en aproximadamente 570 mil millones de dólares, con un crecimiento proyectado del 3.2% anual, lo que subraya su relevancia económica y funcional (Callister & Rethwisch, 2018).

Sin embargo, el uso generalizado de plásticos convencionales, derivados principalmente de combustibles fósiles, plantea serios desafíos ambientales. Desde la década de 1960, se han generado alrededor de 6,300 millones de toneladas de desechos plásticos, de los cuales el 9% ha terminado en entornos naturales o vertederos. Si las tendencias actuales persisten, se estima que para 2050 habrá 12,000 millones de toneladas de desechos plásticos acumulados en vertederos o en la naturaleza. Estos desechos contribuyen a problemas como la contaminación marina, la persistencia ambiental, las emisiones de gases de efecto invernadero y los riesgos para la salud humana (Geyer et al., 2017).

La evaluación del ciclo de vida (LCA, por sus siglas en inglés) es una herramienta clave para cuantificar los impactos ambientales de los plásticos, desde la extracción de materias primas hasta su disposición final. Sin embargo, la precisión de estas evaluaciones depende de la calidad y disponibilidad de los datos de inventario del ciclo de vida (LCI) y de métodos de evaluación de impacto robustos. Los desafíos actuales incluyen la falta de datos completos, la heterogeneidad de los estándares y la necesidad de abordar lagunas en la investigación, como la gestión de fin de vida de los plásticos y el desarrollo de alternativas sostenibles (Al-Salem et al., 2017).

Por lo que se están implementando iniciativas globales para mejorar las bases de datos de LCA, estandarizar metodologías y promover innovaciones como plásticos biodegradables, reciclaje avanzado y economía circular. Estas acciones buscan mitigar los impactos ambientales de los plásticos mientras se mantiene su importancia en la sociedad moderna, fomentando un equilibrio entre

funcionalidad y sostenibilidad (Hossain et al., 2024).

Los polímeros son macromoléculas formadas por monómeros repetidos, que pueden ser homopolímeros o copolímeros, dependiendo del tipo de monómeros involucrados. Estos materiales tienen diferentes propiedades según su estructura molecular, que puede ser lineal, ramificada o reticulada. Los polímeros naturales de origen animal, conocidos como biopolímeros, han atraído el interés por sus características como la biodegradabilidad, la no toxicidad y la viabilidad económica. Se pueden clasificar como polisacáridos, proteínas o polinucleótidos, dependiendo de la unidad de repetición. Algunos ejemplos de biopolímeros animales son la quitina, el quitosano, el colágeno y la gelatina, que se utilizan ampliamente en diversas aplicaciones industriales, como la farmacéutica, la cosmética y la biomédica (Castro et al., 2024).

Debido a esto, y en búsqueda de la sostenibilidad y el aprovechamiento de los recursos, los polímeros naturales de origen animal han ganado atención debido a ciertas características que poseen como la biodegradabilidad, la no toxicidad, la disponibilidad y la viabilidad económica (Qureshi et al., 2020). El almidón, la celulosa y el quitosano destacan entre las demás debido a su abundancia, versatilidad y la amplia gama de rango en aplicaciones industriales sin embargo su inherente hidrofobicidad y la baja resistencia al agua se presenta como una limitante significativa para el desarrollo industrial por lo que para superar estas deficiencias y poder expandir su potencial se propuso la modificación química de bioplásticos como una estrategia clave que permite alterar sus propiedades fisicoquímicas para poder integrar grupos específicos químicos en su estructura para de esta manera lograr superar sus desventajas y poder crear alternativas que mitiguen o contrarresten el uso actual de los polímeros convencionales (Rodríguez-Alba et al. n.d.).

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo general:

Análisis de estrategias de modificación química de biopolímeros naturales (almidón, celulosa y quitosano) para mejorar su resistencia al agua, evaluando su viabilidad técnica, sostenibilidad ambiental y potencial de aplicación en sectores industriales clave.

4.2. Objetivo específico:

Identificar y comparar las técnicas de modificación química (esterificación, eterificación y entrecruzamiento) aplicadas a biopolímeros naturales, destacando su impacto en la hidrofobicidad y propiedades funcionales.

Evaluar el desempeño de los biopolímeros modificados frente a polímeros sintéticos convencionales, considerando parámetros como resistencia mecánica, biodegradabilidad, costos de producción y adaptabilidad a procesos industriales existentes

5. MARCO TEORICO

Los biopolímeros son polímeros naturales o sintéticos que se derivan de fuentes biológicas o que son biodegradables. Están compuestos por unidades monoméricas que se unen para formar cadenas largas y se encuentran en organismos vivos o se producen a partir de materiales renovables. Según el documento proporcionado, los biopolímeros tienen un papel crucial en diversas industrias debido a sus propiedades físicas, químicas y su capacidad de ser(Zschimmer & Schwarz 2020).

5.1. Funcionamiento de los bioplásticos

biodegradables, lo que los hace más sostenibles en comparación con los polímeros sintéticos derivados de combustibles fósiles (Udayakumar et al., 2021). Los biopolímeros pueden ser de origen natural o sintéticos; producidos por organismos vivos, como plantas, animales o microorganismos; o fabricados a partir de monómeros biológicos. Alguno de los ejemplos comunes incluye proteínas como albúmina, gelatina, polisacáridos como celulosa, almidón, quitosano y lípidos como aceites vegetales ricos en triglicéridos. A su vez, están compuestos por unidades monoméricas unidas mediante enlaces covalentes, formando cadenas largas que les otorgan propiedades específicas (George et al., 2020).

5.2. Principales características de los bioplásticos

Se fundamenta en su disponibilidad natural, características fisicoquímicas adaptables y compatibilidad con procesos ecoeficientes y según su estructura - formación, se considera que los principales biopolímeros se pueden clasificar:

5.2.1. Abundancia y renovabilidad

En el ámbito natural, existen dos biopolímeros de origen vegetal ampliamente presentes. El almidón se obtiene de especies como el maíz, la papa, el trigo y el arroz, siendo fundamental en la dieta humana. La celulosa, constituye la base estructural de las paredes celulares de las plantas destacando como el compuesto orgánico de mayor distribución en el planeta. Su procedencia de ciclos biológicos recurrentes los posiciona como sustitutos viables para reducir la dependencia de materiales artificiales vinculados a reservas no renovables. Esta particularidad los convierte en candidatos estratégicos para aplicaciones industriales que buscan equilibrar funcionalidad con menor impacto ambiental. (Alemán Huerta, 2006)

5.3. Sustentabilidad

Su regeneración mediante procesos biológicos (crecimiento vegetal, metabolismo microbiano, crecimiento celular) mediante la desacetilación de quitina, presente en exoesqueletos de crustáceos, aprovechando residuos de la industria pesquera cuyo método reduce la huella de carbono comparado con polímeros petroquímicos, alineándose con modelos de economía circular(Aranaz et al., 2021).

5.4. Versatilidad aplicativa

Cada biopolímero ofrece características únicas como en el caso del almidón, ofrece hidrofobicidad, la celulosa ofrece resistencia mecánica, actividad antimicrobiana (quitosano) o biodegradabilidad programable (PLA). Esto permite su uso en sectores como empaques, biomedicina o textiles técnicos(Rinaudo 2006).

5.5. Viabilidad ecológica

Se integran en cadenas productivas existentes mediante modificaciones físicas/químicas como gelificación y esterificación para facilitar su adopción industrial sin requerir infraestructuras totalmente nuevas(Aranaz et al. 2021)

5.6. Ventajas de los bioplásticos

En el panorama actual de materiales innovadores, los compuestos de origen biológico emergen como pilares transformadores, fusionando funcionalidad con regeneración ambiental. Su esencia radica en tres ejes sinérgicos: capacidad de reintegrarse a los ciclos naturales sin residuos persistentes, adaptabilidad para interactuar con sistemas vivos, y producción basada en recursos renovables. (Alemán Huerta, 2006). Entre estos, destacan dos protagonistas naturales como el almidón derivado de cosechas como maíz o papa, ideal para reemplazar envolturas contaminantes, y otro obtenido de desechos marinos como la quitina, clave en el diseño de estructuras microscópicas para usos biomédicos en la que su reacción reside en cómo su descomposición acelerada, mediada por microorganismos no solo evita la saturación de ecosistemas con desechos eternos, sino que nutre suelos o libera compuestos inocuos. Esta trilogía de atributos lo posiciona no como meros sustitutos de plásticos convencionales, sino como arquitectos de un nuevo paradigma donde los objetos

cotidianos dejan de ser carga ambiental para convertirse en eslabones activos de los ritmos terrestres. (Gonzales et al., n.d.).

5.6.1. Limitaciones de los biopolímeros

La transición hacia materiales de origen biológico, aunque prometedora, enfrenta retos intrínsecos vinculados a su naturaleza orgánica. A diferencia de los polímeros convencionales diseñados para maximizar rendimiento industrial, estos compuestos exhiben un desempeño estructural moderado, manifestando menor resistencia mecánica y flexibilidad en escenarios que demandan exigencia operativa continua (Ulloa et al., 2025). Esta limitación se entrelaza con un dilema económico ya que su síntesis basada en recursos renovables y procesos biotecnológicos requiere inversiones iniciales significativas, creando una brecha competitiva frente a cadenas petroquímicas ya optimizadas (Rodrigo Jacome Pilco Biotecnología et al., 2024). Sumado a esto, su transformación industrial enfrenta obstáculos particulares; ciertas variantes muestran sensibilidad térmica o reactividad química impredecible durante etapas de moldeo o extrusión, exigiendo ajustes técnicos personalizados (Muixi & Cuello, 2021). Igualmente, relevante es su perfil funcional en aplicaciones críticas al interactuar con factores ambientales como humedad y oxígeno, algunos demuestran permeabilidad acelerada, reduciendo su eficacia como barreras protectoras en contextos como el envasado de alimentos (Alemán Huerta, 2006).

Estos desafíos, sin embargo, no invalidan su potencial, sino que delinean la complejidad de integrar materiales con "ritmos metabólicos propios" en sistemas productivos diseñados para sustancias inertes. La clave reside en interpretar estas limitaciones no como defectos, sino como características que exigen rediseñar tanto los procesos de manufactura como los criterios de evaluación, equilibrando desempeño técnico con huella ecológica (George et al., 2020).

5.6.2. Clasificación de biopolímeros resistentes al agua

La afinidad natural de ciertos compuestos orgánicos por la humedad surge de su arquitectura molecular, donde la presencia de componentes estructurales que atraen moléculas acuosas como aquellos presentes en derivados vegetales ampliamente utilizados establece una interacción constante con el entorno húmedo (Bernal-Avila et al., 2024). Esta predisposición química, observable en redes

moleculares porosas y receptivas, no solo limita su capacidad para repeler líquidos, sino que complica el desarrollo de superficies protectoras eficaces, incluso en materiales fibrosos de origen natural (Montoya et al., 2021). En su estado original, muchos de estos compuestos exhiben vulnerabilidad a condiciones acuosas, necesitando intervenciones técnicas para transformar su comportamiento pasivo (Ulloa et al., 2025). No obstante, la innovación material ofrece soluciones: mediante la introducción de aditivos que refuerzan enlaces intermoleculares, la creación de matrices híbridas con partículas de escala nanométrica, o tratamientos que alteran su reactividad superficial, es posible rediseñar su relación con el agua (Rodrigo Jacome Pilco Biotecnología et al., 2024).

5.7. Biopolímeros naturales modificados

5.7.1. Almidón modificado

La propensión de ciertos compuestos orgánicos, como aquellos derivados de fuentes vegetales ampliamente utilizadas, a interactuar con la humedad se origina en su configuración molecular intrínsecamente receptiva al agua. Esta característica, determinada por componentes estructurales que atraen moléculas acuosas, limita su utilidad en contextos que demandan repelencia hídrica (Ventura et al. 2024). Sin embargo, mediante intervenciones químicas específicas, es posible transformar esta afinidad natural en un comportamiento más equilibrado (Dircio 2024). Técnicas como la introducción de cadenas lipídicas que reducen la polaridad superficial, la sustitución de grupos reactivos por estructuras menos propensas a enlaces acuosos, o la creación de redes moleculares más densas mediante puentes artificiales, permiten modular su interacción con el medio húmedo (Ventura-Avalos, Díaz-Soto, Soriano- Colchado, & Barraza-Jáuregui, 2024). Estas adaptaciones, que van desde alteraciones puntuales en su arquitectura hasta reconfiguraciones estructurales profundas, no solo mitigan la permeabilidad indeseada, sino que convierten una debilidad inherente en una propiedad ajustable (El et al., 2019). Así, lo que inicialmente parece una limitación biológica se transforma, mediante ingeniería molecular, en un lienzo de posibilidades técnicas, demostrando cómo la manipulación estratégica de materiales naturales puede trascender sus fronteras funcionales originales (Luo et al. 2024).

Se plantea que, uno de los más grandes impactos comerciales es la modificación del almidón confiriendo un carácter anfifílico que se refiere a la posesión tanto de propiedades hidrofílicas como hidrofóbicas, esta modificación se hace debido a que el almidón es un polímero hidrofílico debido a la profusión de grupos hidroxilos presente en su estructura. Por ello, dentro de las diversas rutas de modificaciones exploradas se plantea que la esterificación con anhídrido octenil succínico (OSA) es una de las mejores y más eficaces métodos para su uso en la industria alimentaria(Dai et al. 2020).

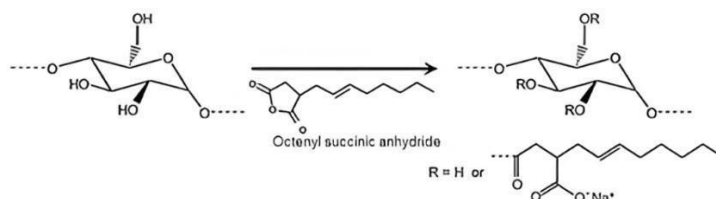


Figura 1. Estructura de almidón modificado con 2-Octeno-1-anhídrido succínico alquilado. Fuente: (Adaptado de Sweedman, Tizzotti, et al. (2013)).

En esta reacción se forma el almidón octenil succinilado (Almidón-OS) mediante la reacción del anhídrido octenil succínico con el grupo hidroxilo del almidón, se forman cadenas de octenilo que aportan propiedades hidrofóbicas esperadas. Esta reacción confiere al almidón-OS características anfifílicas en la que las regiones hidrofóbicas permiten la interacción con componentes no polares (aceites o grasas) mientras que las regiones hidrofílicas mantienen la dispersabilidad en un medio acuoso(Wei et al. 2024).

El almidón-OS tiene características que lo hacen muy competitivo en el mercado ya que ofrece una capacidad emulsificante lo que permite estabilizar sistemas complejos de aceite con agua previniendo la separación de fases en consecuencia prolongando la vida útil de diferentes productos tales como aderezos, bebidas, lácteos entre otros. La naturaleza anfifílica también le ofrece características de agente encapsulante mediante la protección o liberación controlada de aromas, vitaminas, probióticos u otro compuesto bioactivo sensible(Geyer, Jambeck, and Law 2017a).

Limitaciones de la síntesis convencional de Almidón-OS

Mediante la revisión bibliográfica se encontró que el método convencional mediante suspensión acuosa en condiciones alcalinas suaves es la ruta más utilizada para sintetizar almidón-OS sin embargo debido a la baja solubilidad del OSA la reacción ocurre principalmente en regiones superficiales y regiones amofas del granulo del almidon lo que provoca una baja eficiencia de reacción y una distribución no uniforme de los grupos de OS dentro de los gránulos por lo cual se plantea variaciones del método tradicional para mejorar la eficiencia de la reacción, reducir el tiempo de reacción y lograr una distribución mas uniforme de los grupos de éster y/o producir almidones-OS con propiedades mejoradas cuyo enfoque se centra en aumentar la accesibilidad del OSA a los grupos hidroxilos del almidón(Geyer, Jambeck, and Law 2017b).

Estrategia de mejora mediante esterificación

Estas metodologías pueden clasificarse en dos grandes grupos: los tratamientos aplicados directamente in situ durante la reacción de esterificación y los pretratamientos del almidón, que preparan la matriz antes de su encuentro con OSA (Cai et al., 2023).

Tratamiento durante la reacción

Dentro de los tratamientos mecánicos y ultrasónicos in situ, que se emplean mientras la reacción está en curso con el objetivo de facilitar el acceso del reactivo al almidón y mejorar la mezcla, encontramos el cizallamiento de alta velocidad, una técnica que ha demostrado ser excepcionalmente efectiva (Castro et al., 2020).

Cizallamiento de alta velocidad

Al aplicar cizallamiento a alta velocidad durante la reacción se logra romper la superficie de los gránulos de almidón, lo que incrementa el área disponible para la interacción, y simultáneamente se reduce el tamaño de las gotas de OSA, facilitando de manera significativa su penetración en la estructura granular del almidón; como resultado directo de estas acciones mecánicas, se observa una notable mejora en la eficiencia de la reacción de esterificación y una distribución más uniforme de los grupos OS a lo largo de la molécula de almidón (Zhang et al., 2022).

Asistencia ultrasónica

Complementariamente la asistencia ultrasónica emerge como otra herramienta poderosa aplicada durante la reacción, ya que el uso de ultrasonido puede reducir drásticamente el tiempo de reacción necesario para alcanzar los objetivos deseados y, de manera crucial, aumentar el grado de sustitución (DS) del almidón modificado; este efecto se atribuye principalmente a la reducción y homogeneización del tamaño de las gotas de OSA, lo que optimiza su dispersión y reactividad, así como a los efectos de cavitación generados por las ondas ultrasónicas, que actúan directamente sobre los gránulos de almidón, incrementando su superficie accesible y promoviendo una interacción más eficiente con el octenilsuccinato (Castro et al. 2020b).

Pretratamiento del almidón

Por otro lado, los pretratamientos del almidón constituyen un conjunto de estrategias que modifican las propiedades intrínsecas del almidón antes de que se inicie el proceso de esterificación, con el fin primordial de optimizar su reactividad y mejorar el rendimiento de la modificación. En este ámbito, el pretratamiento hidrotermal implica someter el almidón a un tratamiento con agua a temperaturas específicas, controladas y predeterminadas, antes de su encuentro con el OSA (Xu et al. 2020)

Pretratamiento hidrotermal

Este proceso preparatorio es fundamental porque puede aumentar significativamente el poder de hinchamiento y la porosidad de los gránulos de almidón, una alteración estructural que, a su vez, mejora drásticamente la migración del OSA hacia el interior de la matriz del almidón, permitiendo una esterificación más profunda y homogénea, lo que finalmente resulta en un DS más alto y una distribución más uniforme de los grupos OS dentro de la molécula (Wu et al. 2022).

Pretratamiento enzimático

Otra estrategia enzimática de gran interés es el pretratamiento de desramificación, que involucra la hidrólisis del almidón utilizando enzimas específicas como la pululanasa antes de su modificación con OSA; este método es capaz de aumentar notablemente el DS del producto final, ya

que la reacción de esterificación se lleva a cabo de manera más eficiente en cadenas de almidón que han sido dispersadas o ramificadas, en contraste con las cadenas que permanecen densamente empaquetadas dentro de los gránulos intactos; sin embargo, es importante considerar una posible limitación inherente a este enfoque, que es la posibilidad de que la recuperación de las moléculas de almidón-OS ya dispersas pueda ser menos completa en comparación con otros métodos, lo que, en algunos casos, podría traducirse en rendimientos ligeramente más bajos del producto final deseado (Sharafodin and Soltanizadeh 2022).

Pretratamiento químico (Hidrolisis Ácida)

Finalmente, el pretratamiento químico, específicamente la hidrólisis ácida, que consiste en hidrolizar el almidón con ácido clorhídrico (HCl) antes de la esterificación, es un método cuya influencia en la sustitución del OSA puede variar considerablemente dependiendo de la fuente botánica del almidón de origen; es notable que, para almidones que poseen un alto contenido de amilosa, esta hidrólisis ácida previa a la esterificación con OSA puede, de hecho, aumentar de manera significativa el DS, indicando una mejora en la accesibilidad de los sitios de reacción debido a la alteración de la estructura del almidón (Fonseca-Florido et al. 2018).

5.7.2. Celulosa modificada

La celulosa es el biopolímero más abundante en el planeta tierra siendo así un pilar para la creación de materiales ecológicos y renovables, sin embargo, a pesar de sus bastas ventajas, las propiedades intrínsecas de la celulosa conllevan limitaciones por lo que requiere modificaciones para expandir su rango de aplicaciones, especialmente donde la interacción con el agua es un factor crítico (Fonseca-Florido et al. 2018).

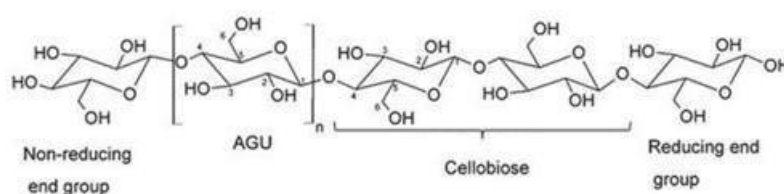


Figura 2. Estructura de la celulosa. Fuente: (Suopajärvi, 2015).

La capacidad de transformar materiales de origen vegetal en compuestos con mayor resiliencia hídrica reside en intervenciones estratégicas a nivel molecular, donde la arquitectura natural de fibras celulósicas se reconfigura mediante procesos químicos selectivos (Ioelovich 2021). Al introducir grupos funcionales específicos ya sea mediante la fusión con compuestos orgánicos ácidos que reducen la polaridad superficial, o la creación de enlaces éter con estructuras alquílicas que repelen moléculas acuosas se modula la interacción inherente de estos biopolímeros con la humedad (Bernal Juárez, 2013). Estas alteraciones, que van desde modificaciones puntuales hasta reestructuraciones profundas, no solo densifican la red molecular original, sino que generan superficies con menor afinidad por el agua (Verónica & Romero, 2023). El resultado son materiales que conservan su base renovable, pero adquieren una barrera protectora adaptable, ideal para contextos donde la exposición a líquidos o vapores exige un equilibrio entre sostenibilidad y rendimiento técnico. Así, lo que comienza como una estructura biológica permeable se convierte, mediante ingeniería molecular precisa, en un sustrato funcional que desafía las limitaciones de su origen natural,

demostrando cómo la innovación química puede redefinir las fronteras de lo ecológicamente viable (Verónica & Romero, n.d.)

Celulosa como biopolímero clave

La celulosa es una macromolécula de origen natural que está ampliamente disponible en la biomasa vegetal por lo cual su abundancia y característica ecológicas la convierten en una alternativa prometedora frente a los polímeros sintéticos proveniente de combustibles fósiles cuyo uso contribuye a la contaminación ambiental (Statista, 2024).

La proliferación global de plástico supero los 400 millones de toneladas métricas en 2022 por lo cual ha generado una crisis de contaminación a escala mundial ya que solo una pequeña fracción de plástico producido se logra reciclar exitosamente por lo cual el especial foco de atención se centra en materiales de bases biológicas y biodegradable como sustituto sostenible (Ncube et al., 2021).

5.7.3. Estrategias de modificación

Modificación química de la celulosa

La modificación química de la celulosa y sus derivados es crucial para superar obstáculos como la hidrofobicidad intrínseca y dotar a los materiales, propiedades fisicoquímicas superficiales avanzadas. Esta modificación se centra en la introducción de grupos funcionales que alteran la polaridad de la superficie del material, reduciendo su afinidad por el agua usando técnicas de esterificación, eterificación y silanización (Long et al. 2024).

Modificación de la hidrofobicidad

La celulosa posee una alta afinidad por el agua debido a la abundancia de grupos hidroxilos (OH) en su estructura por lo cual se traduce en una baja resistencia al agua y una baja estabilidad dimensional en ambientes húmedos lo que compromete su rendimiento como material de barrera o en aplicaciones que requieren repeler líquidos, debido a esto, en el campo de tratamiento de agua donde la demanda de productos con funciones hidrofóbicas esta relaciones a procesos de destilación por membrana ya la conducción unidireccional de humedad, la preparación y desarrollo de membranas biológicas se ha convertido en un foco de investigación clave (Muhammad et al. 2022).

El acetato de celulosa (CA) es uno de los derivados mas importantes de la celosa que a demostrado ventajas como su alta abundancia natural, buena capacidad de formación de peloculas, fácil modificación y biodegradabilidad lo convierte en un material prometedor para la purificación ambiental (Wei, Z et al. 2022).

Por lo tanto la modificación hidrofóbica dirigida a la celulosa y sus derivados como el acetato de celulosa es crucial para mejorar el rendimiento de los materiales ya que es una estrategia efectiva para preparar nuevas membranas de separación de alto rendimiento cuyo fin es dotar la capacidad de repeler agua lo cual se podría usar en aplicaciones como la separación de aceite-agua, desalinización, materiales de protección repelentes al agua entre otras aplicaciones, de esta manera contribuyendo a la remediación medioambiental y a la gestión sostenible de recursos hídricos (Contreras, curp, and CACR990113MQTMNS07 2023).

Esterificación y eterificación

La esterificación y eterificación son dos reacciones fundamentales para la modificación química de la celulosa que permiten la inserción de grupos hidrofóbicos en la estructura principal del biopolímero en la que ambas reacciones se centran en los grupos hidroxilos transformándolos en esteres o éteres(Aziz et al. 2022a).

Esterificación

Implica la reacción de los grupos hidroxilos de la celulosa con ácidos carboxílicos, anhídridos de ácidos o cloruros de acilo cuya reacción forman enlaces de ester (-COO-) de la cual se caracteriza por ser efectiva para introducir cadenas alquílicas largas o aromáticas. A su vez, la sustitución de grupos hidroxilos (-OH) por grupos esteres cuya acción es reducir significativamente la capacidad de la celulosa para formar puentes de hidrógenos con el agua lo que se traduce en aumentar su hidrofobicidad(H et al. 2016).

Eterificación

Esta reacción ocurre cuando los grupos de hidroxilos de la celulosa reaccionan con agentes eterificantes como haluros de alquilo o epóxidos en presencia de un catalizador en la que se forman enlaces éter (-O-) y la introducción de cadenas alquílicas a través de esta vía también producen propiedades de hidrofobicidad (McNeice et al. 2024).

5.7.4. Agentes eterificantes y esterificantes

Anhídridos acéticos y cloruros de acilos

El anhídrido acético es fundamental para la producción de acetato de celulosa (CA) ya que es un proceso en la que los grupos hidroxilos se acetilan, aunque el CA es de por si un derivado de la celulosa, la modificación hidrofóbica posterior del CA puede implicar reacciones posteriores de esterificación adicionales con agentes de acilación de cadena mas larga. Los cloruros de acilos pueden insertarse en la superficie del CA para mejorar la hidrofobicidad, además, también puede adicionar grupos que contienen flúor o silicio sin embargo la esterificación con compuestos alifáticos de cadenas largas también tiene buena respuesta en la cadena de la celulosa(Căprărescu et al. 2020).

Ácidos grasos y derivados

Los ácidos grasos como el ácido estérico o el ácido palmítico, o sus cloruros se pueden emplear para la introducción de grupos alquilo largos que cubren la superficie de la celulosa cuya función es hacerlos repelentes al agua, para lograr dicha propiedad se necesitan condiciones energéticas favorables como alta temperatura y un catalizador ácido para desplazar el equilibrio hacia la forma del ester y la eliminación del agua (Bryszewska et al. 2024).

Al formar el enlace ester hace que el grupo hidroxilo polar de la celulosa sea reemplazado por la cadena hidrocarbonada del ácido graso que a su vez es polar, por lo cual repele el agua y así aumentando la hidrofobicidad de la superficie de la celulosa (Bryszewska et al. 2024).

Agente encolado interno

Son sustancias que interactúan directamente con las fibras de la celulosa para modificarla por lo que el anhídrido succínico alquénico (ASA) es un ejemplo de dicho agente. A su vez, se les llama “Interno” porque se añaden a la pulpa antes de la formación de la hoja de papel, de modo que la modificación ocurre a lo largo de toda la estructura de fibra. De la misma manera esta reacción tiene como objetivo transformar la superficie de la fibra para hacerla hidrofóbica de tal manera que al modificar la fibra, esta crea una capa superficial que dificulta el paso del agua y otros líquidos (McNeice et al. 2024)

Anhídridos de ácidos

Los anhídridos ácidos como el anhídrido succínico alquénico (ASA) es un agente de encolado interno que se usa en la industria del papel. La forma en la que se lleva a cabo es mediante la reacción de los grupos hidroxilos de la celulosa mediante la apertura de su anillo, de esa manera forma enlaces ester estables incorporando una cadena alquénica hidrofóbica a la fibra (Ntifafa et al. 2023).

Epóxidos

Se usan en la esterificación y pueden introducir grupos alquilo o alcoxialquilo en cadenas de la celulosa. Finalmente, la efectividad de la esterificación y esterificación radica en la sustitución de los grupos hidroxilos (-OH) polares por grupos alquilo (C-H) que son intrínsecamente no polares. A su vez

debido a la cadena alquílica larga de la celulosa, crea una barrera física y energética que impide a formación de puentes de hidrógenos entre moléculas de agua y la superficie de la celulosa, entonces se entiende que entre mayor sea la longitud de la cadena alquílica y el grado de sustitución de los grupos hidroxilos (-OH) entonces mayor será la hidrofobicidad lograda debido a que se vuelve dominada por interacciones de dispersión de Van der Waals en lugar de las interacciones polares con el agua .

Silanización

Es una técnica robusta y versátil que aporta propiedades de hidrofobicidad que perdura en el en los materiales celulósicos a través de la inserción de enlaces covalentes estables, esto se logra mediante compuestos organosiliconados .

El grupo alcoxisilanos ($R-Si(OR')_3$), conformado por el grupo R que representa a un grupo hidrofóbico y R' representa a un grupo alquilo pequeño como metilo o etilo. Se caracteriza por ser agentes de acoplamiento efectivos que reaccionan con los grupos hidroxilos de la celulosa mediante el siguiente proceso(Aziz et al. 2022b).

Hidrolisis

Mediante los grupos alcoxi (-OR') del silano, ocurre una hidrolización en presencia del agua para formar de esta manera los grupos silanol (-Si-OH).

Condensación

Seguidamente los grupos silanol (-Si-OH) se condensan con otros del mismo grupo para de esta manera formar enlaces siloxano (Si-O-Si) y consecutivamente puede reaccionar directamente con los grupos hidroxilos de la celulosa para formar enlaces covalentes (Si-O-C).

Formación de redes

Consecutivamente, al estar unidos a la superficie de la celulosa, el resto de los silanos pueden para formar una red polimérica de polisiloxano sobre la superficie. Esta reacción se hace con la finalidad de proporcionar una capa hidrofóbica.

La introducción de grupos de silicio es una de las principales vías para obtener una alta resistencia al agua, compuestos organosiliconados como el trimetoxiclorosilano (TMCS), son utilizados

como modificadores para crear superficies con altos ángulos de contacto lo que se traduce como mayor repelencia al agua.

La silanización es la formación de enlaces covalentes estables entre el agente (Silano) y la celulosa. Esta unión resulta en una hidrofobicidad duradera y resistente lo que confiere propiedades versátiles a la estructura de la celulosa. Esta técnica se caracteriza por ser una modificación central altamente efectiva para optimizar rendimientos y aportar propiedades a la estructura.

Recubrimiento superficial hidrofóbico

Esta metodología no interviene de tal manera como la esterificación por lo que no modifica químicamente su estructura, más bien implica la deposición de una capa hidrofóbica sobre la capa superficial de la celulosa.

Agente de recubrimiento

La cera es un compuesto que mejora la hidrofobicidad ya que son compuestos orgánicos con cadenas largas de hidrocarburos y a su vez, son altamente hidrofóbicos e insolubles en agua y pueden ser tanto de origen animal como sintético.

Las ceras se aplican a la superficie de los materiales celulósicos mediante dispersiones acuosas, emulsiones o la más común que es aplicando ceras fundidas. Después de la impregnación ocurre el proceso de secado que se forma una barrera física continua que es no polar que impide el contacto directo del agua con los grupos hidroxilos de la celulosa.

5.8. Quitosano modificado

La versatilidad funcional de ciertos biopolímeros marinos se potencia mediante intervenciones moleculares que redefinen su diálogo con ambientes acuosos y sustancias lipófilas. Al alterar estratégicamente su estructura base ya sea mediante la unión de grupos funcionales que inducen cambios de polaridad bajo estímulos específicos, la fusión con componentes sintéticos que introducen segmentos repelentes al agua, o la incorporación de agentes anfipáticos que equilibran afinidades químicas, se transforma su comportamiento natural (Leslie Lariza Salazar, 2020). Estos procesos, que van desde modificaciones puntuales hasta hibridaciones complejas, no solo permiten modular su transición entre estados hidrofílicos e hidrofóbicos, sino que amplían su capacidad para interactuar

con compuestos de naturaleza opuesta (GUZMAN et al., 2023). El resultado es un material dinámico, capaz de actuar como puente entre fases incompatibles, ya sea encapsulando principios activos liposolubles en medios acuosos o adaptando su permeabilidad según condiciones externas. Esta metamorfosis controlada, donde lo biológico y lo sintético convergen en una sinergia molecular, no solo supera las limitaciones inherentes del polímero original, sino que lo posiciona como plataforma multifuncional en campos que demandan precisión adaptativa, desde sistemas de liberación farmacéutica hasta recubrimientos inteligentes (Cipriano De Sousa et al., n.d.).

El quitosano es un polisacario lineal derivado de la desacetilación de la quitina, a su vez es el segundo biopolímero más abundante en la naturaleza después de la celulosa, a su vez nace al quitar grupos de acetilos a la quitina y aporta cualidades que lo hacen valioso para usos que van desde biomateriales hasta envolturas comestibles y entre sus características destacadas se encuentran su biocompatibilidad, biodegradabilidad, no toxicidad, propiedades antimicrobianas y capacidad de formación de películas (Ncube et al., 2021).

El quitosano posee varias ventajas sin embargo, su forma pura presenta una limitación significativa que restringe su aplicación en entornos donde la estabilidad frente al agua es crucial y esto es debido a su elevada hidrofiliidad y a su vez, se debe principalmente a la abundancia de grupos hidroxilo (-OH) y grupos amino (-NH₂) en su estructura por lo que la presencia de estos grupos polares facilita la formación de puentes de hidrógeno con las moléculas de agua lo que conduce a una alta absorción de agua, hinchazón, y una disminución en sus propiedades mecánicas y de barrera cuando está húmedo. El entendimiento, comprensión, análisis y posterior superación de esta limitación es fundamental ya que para ampliar el rango de aplicaciones del quitosano es crucial conocer todas sus ventajas y desventajas, la modificación química emerge como la estrategia más viable y efectiva para abordar este desafío, alterando la estructura del quitosano para reducir su afinidad por el agua (Shahzad et al., 2022).

5.8.1. Estrategias de modificación

La modificación de la resistencia al agua del quitosano se basa en la alteración de su estructura para reducir la interacción con las moléculas de agua (Tikhonov et al., 2024)

Reducción de la hidrofobicidad superficial y volumétrica

Se basa en la reducción de grupos hidroxilo y amino libres, o enmascararlos lo que minimiza la capacidad del quitosano para formar puentes de hidrógeno con el agua por lo que esto se consigue introduciendo grupos funcionales hidrofóbicos en la cadena polimérica del quitosano obteniendo así que estos grupos hidrofóbicos con como cadenas alquílicas, grupos silanos o derivados aromáticos repelen el agua y disminuyen la tensión superficial de la película de quitosano dificultando así la penetración del agua (Tikhonov et al., 2024).

Aumento de la densidad de reticulación (Crosslinking)

Es una estrategia clave para mejorar la estabilidad mecánica y la resistencia al agua de las películas de quitosano mediante la reticulación, formación de enlaces covalentes o iónicos entre cadenas poliméricas adyacentes ya que la acción de un agente reticulante une físicamente las cadenas individuales de quitosano creando una red tridimensional más densa y rígida. La reticulación reduce la movilidad de las cadenas de quitosano, disminuye el espacio intercatenario disponible para la penetración del agua y obstaculiza la hinchazón, además los agentes reticulantes pueden reaccionar con los grupos amino e hidroxilo del quitosano consumiendo algunos de los sitios polares que de otro modo interactuarían con el agua por lo que esta interacción química confiere que entre una mayor densidad de reticulación, hay una menor capacidad de absorción de agua y una mayor estabilidad dimensional (Abas et al., 2023).

Reticulación química

La reticulación es una de las estrategias más efectivas y ampliamente investigadas para mejorar la resistencia al agua del quitosano por lo que se han utilizado agentes reticulantes como el glutaraldehído, pero debido a preocupaciones sobre su toxicidad, la investigación se ha centrado en alternativas más ecológicas (Abas et al., 2023).

Pectina

La pectina un polisacárido ácido que puede interactuar electrostáticamente con los grupos amino cargados positivamente del quitosano en condiciones ácidas formando una red polielectrolítica.

Esta interacción iónica crea una estructura más compacta que restringe la entrada de agua. Los resultados mostraron una reducción significativa en la absorción de agua de las películas compuestas de quitosano/pectina en comparación con las de quitosano puro. Este enfoque no solo mejora la resistencia al agua, sino que también mantiene la biodegradabilidad y la biocompatibilidad de los materiales (Atares et al., 2024).

Taninos

Los taninos son compuestos polifenólicos naturales, otra alternativa prometedora. Los taninos pueden formar puentes de hidrógeno y posiblemente enlaces covalentes con los grupos funcionales del quitosano por lo que la incorporación de estas puede aumentar la densidad de la red polimérica y también puede introducir características hidrofóbicas adicionales debido a sus anillos aromáticos (Abas et al., 2023).

Citral

Es un aldehído natural presente en aceites esenciales, como agente reticulante que puede reaccionar con los grupos amino del quitosano a través de la formación de bases de Schiff (enlaces imina) lo que conduce a una reticulación covalente por lo que reacción introduce enlaces estables y grupos hidrofóbicos en la estructura del quitosano, lo que reduce su capacidad de absorción de agua y mejora sus propiedades mecánicas (Abas et al., 2023).

Otros ácidos carboxílicos

Es una estrategia común que sigue el mismo concepto de crear una red más densa y menos hidrofílica cuyo principio se basa en usar ácidos policarboxílicos (como ácido cítrico, ácido maleico) para la reticulación del quitosano vía esterificación o formación de amidas con los grupos hidroxilo o amino (Abas et al., 2023).

5.8.2. Incorporación de grupos hidrofóbicos

La eterificación del quitosano con grupos alquílicos de cadena larga (mediante reacción con haluros de alquilo o epóxidos) puede introducir directamente dominios hidrofóbicos en la cadena

polimérica. Estos grupos hidrofóbicos disminuyen la energía superficial del material y repelen el agua reduciendo la humectabilidad y la absorción de agua (Abas et al., 2023).

5.8.3. Incorporación de lípidos o aceites esenciales

Contienen componentes hidrofóbicos como el citral en la matriz de quitosano, el citral también puede actuar como reticulante ya que la presencia general de componentes lipídicos hidrofóbicos dentro de la matriz de la película puede crear barreras físicas para la penetración del agua, así como contribuir a la hidrofobización general del material (Abas et al., 2023).

5.8.4. Salinización

Los silanos (3-aminopropiltrimetoxisilano (APTES)) pueden reaccionar con los grupos hidroxilo y amino del quitosano, dado que la reacción de los grupos alcóxidosilanos con el quitosano forma enlaces covalentes estables lo que provoca esta modificación es introducir un componente inorgánico hidrofóbico (la parte siloxano) en la estructura del biopolímero, conjuntamente la silanización no solo aporta hidrofobicidad intrínseca, sino que también puede conducir a la formación de una red más densa y resistente debido a la capacidad de los silanos para auto-condensarse y formar estructuras inorgánicas dando como resultado una superficie menos humectable, mayor estabilidad dimensional y menor absorción de agua (Kumar & Nandi, 2023).

5.8.5. Evaluación de la resistencia al agua del quitosano modificado

Absorción de agua (WU)

Es una de las mediciones más directas y un indicador clave de la hidrofiliidad del material. Se determina el aumento de peso de la película después de sumergirla en agua durante un período de tiempo definido o después de la exposición a una humedad relativa específica (Jamroz et al., 2021).

Solubilidad del agua

Mide la cantidad de material seco que se pierde después de la inmersión en agua y el secado posterior a su vez una menor solubilidad es un indicador de mayor estabilidad frente al agua y de una mayor densidad de reticulación ya que la red reticulada restringe la disolución de las cadenas poliméricas (Revollo-Mendoza et al., 2023).

Permeabilidad al vapor de agua

Esta propiedad es crucial especialmente en aplicaciones de envasado de alimentos ya que mide la tasa a la que el vapor de agua atraviesa la película. Una WVP baja significa que la película es una barrera efectiva contra la humedad lo que es deseable para proteger los productos sensibles a la humedad (Zou et al., 2022).

Angulo de contacto

Es una medida de la humectabilidad de la superficie lo que un angulo generalmente $> 90^\circ$ indica una superficie hidrofóbica, es decir, que el agua tiende a formar gotas y no se esparce sobre ella, lo que refleja una mayor resistencia a la penetración de agua.

5.9. Técnicas de validación propuesta

5.9.1. Diseño y preparación de biopolímeros

El mejoramiento de las condiciones de reacción, la selección de precursores es una parte fundamental la cual nos ayudara en la validación de la propuesta en esta síntesis en los distintos métodos de modificación de biopolímeros.

5.9.2. Selección de biopolímero base y agentes modificadores

En la elección de los biopolímeros la línea fundamental se basa en los principios de sostenibilidad y química verde, por lo que se toma en cuenta el carácter biodegradable y renovable de cada biopolímero para ser expuestos a una modificación.

Almidón

Como polisacárido de origen vegetal, el almidón es una materia prima altamente disponible y económica. Su estructura rica en grupos hidroxilo (-OH) permite la formación de películas y geles, pero su intrínseca hidrofobicidad lo hace altamente sensible a la humedad, lo que limita su desempeño como material de barrera y su estabilidad dimensional en ambientes húmedos (Tihminlioglu et al., 2023).

Celulosa

El biopolímero más abundante en la biósfera que esta presente en la pared celular de las plantas. Exhibe alta resistencia mecánica y rigidez. Similar al almidón, la alta densidad de grupos hidroxilo en su estructura confiere una marcada hidrofobicidad, presentando un desafío significativo para su aplicación en productos que requieran repelencia al agua (Kargar et al., 2022).

Quitano

Un polisacárido lineal derivado de la desacetilación de la quitina, extraída principalmente de caparazones de crustáceos. Es valorado por su biocompatibilidad, biodegradabilidad, propiedades antimicrobianas y excelente capacidad filmógena. Sin embargo, su naturaleza polielectrolítica y su alta afinidad por el agua limitan su uso en ambientes húmedos, haciendo imperativa su modificación para mejorar su resistencia al agua (Kumar & Nandi, 2023).

5.9.3. Agentes modificadores

Uno de los agentes modificadores más utilizados es el ácido esteárico, el cual es un ácido graso de cadena larga, por su carácter hidrofóbico este es sumamente utilizado ya que al reaccionar los grupos $-OH$ de los biopolímeros por medio de la esterificación cadenas introducidas como las alquílicas son las que no interaccionan con el agua debido a su no polaridad. En este proceso también otros compuestos pueden ser utilizados tenemos al ácido láctico es un alfa hidroxilácido de cadena más corta el cual puede modificar propiedades superficiales, pero al ser de cadena más corta su hidrofobicidad es menor (Zou et al., 2022).

Los silanos también utilizados en este proceso de modificación ya que son agentes que ayudan al acoplamiento ya que contienen grupos alquilo hidrofóbicos y grupos alcoxi reactivos, en este caso se usará el compuesto dodecilmtoxosilano, ya que como se menciona los grupos alcoxi que contiene este compuesto se hidrolizan para formar silanoles, los cuales van a reaccionar con los grupos hidroxilo del biopolímero así teniendo como resultado la formación de enlaces $Si-O-C$ estables, lo cual ayuda a la hidrofobicidad del biopolímero ya que se forma una red interna con baja energía superficial y alta hidrofobicidad (Hosseinzadeh et al., 2021).

5.10. Reacciones globales

5.10.1. Esterificación

Esta reacción de condensación implica la formación de enlaces éster mediante la reacción de los grupos hidroxilo (-OH) de los biopolímeros con los grupos carboxilo (-COOH) de ácidos grasos (ej., ácido esteárico) o anhídridos (ej., anhídrido acético). La selección de un catalizador adecuado (ácido o básico, dependiendo de la reactividad del biopolímero y del agente esterificante) y el control de la relación molar biopolímero/agente esterificante, así como la temperatura y el tiempo, serían parámetros cruciales para maximizar el grado de sustitución (DS). El resultado esperado es la inserción covalente de cadenas alquílicas hidrofóbicas que disminuyen drásticamente la polaridad y, por ende, la afinidad del material por el agua (Srivastava et al., 2023).

5.10.2. Eterificación

Aunque menos comúnmente aplicada para conferir hidrofobicidad directa con cadenas largas, la eterificación (formación de enlaces C-O-C) a través de la reacción de los grupos -OH del biopolímero con agentes eterificantes específicos (ej., halogenuros de alquilo o epóxidos) puede alterar la densidad de los grupos hidroxilo y la estructura tridimensional del polímero, influyendo en su interacción con el agua. En ciertos contextos, puede ser utilizada para mejorar la estabilidad en ambientes acuosos o para servir como un paso intermedio para futuras funcionalizaciones (Hasan et al., 2022).

5.10.3. Silanización

Esta técnica robusta se enfoca en la modificación de la superficie o de la masa del biopolímero mediante el uso de organosilanos. El mecanismo implica la hidrólisis de los grupos alcoxi del silano para formar silanoles, los cuales posteriormente condensan con los grupos hidroxilo (-OH) presentes en la superficie del biopolímero (almidón, celulosa, quitosano). Esto da como resultado la formación de enlaces covalentes (Si-O-C) y la creación de una red polimérica de siloxano (Si-O-Si) enlazada al biopolímero. La presencia de cadenas alquílicas hidrofóbicas en los silanos (ej., dodeciltrimetoxisilano) orientadas hacia el exterior, generaría una superficie de baja energía y altamente repelente al agua. Esta estrategia ha demostrado ser muy efectiva para materiales lignocelulósicos y películas de quitosano (Jamróz et al., 2021).

5.11. Procesos mecánicos

5.11.1. Angulo de contacto

Es fundamental para alcanzar altos niveles de hidrofobicidad por lo que el recubrimiento superficial es algo esencial por lo que se propone la aplicación de recubrimientos especializados que combinan baja energía superficial con rugosidad jerárquica (Hasan et al., 2022).

5.11.2. Partículas de cera vegetal jerárquicas

Inspiradas en el "efecto loto", se exploraría la deposición de partículas de cera vegetal con estructuras micro y nanométricas sobre la superficie de los bioplásticos. Estas estructuras, al interactuar con el recubrimiento hidrofóbico, atrapan aire y minimizan el área de contacto entre el agua y la superficie sólida, resultando en una superhidrofobicidad (Xu et al., 2022).

5.11.3. Partículas hidrofóbicas

La incorporación de nanopartículas de SiO₂ hidrofóbicas en recubrimientos o su dispersión en la matriz del biopolímero, permite crear una rugosidad a escala nanométrica que, en combinación con agentes de baja energía superficial, es fundamental para la superhidrofobicidad (Deng et al., 2023).

5.11.4. Agentes encolados

Para materiales a base de celulosa, la aplicación de Alkyl Ketene Dimer (AKD) y Alkenyl Succinic Anhydride (ASA) es una técnica estándar en la industria papelera. Estos agentes reaccionan con los grupos -OH de la celulosa para formar enlaces éster o éter, orientando sus cadenas alquílicas hidrofóbicas hacia el exterior, lo que resulta en una reducción significativa de la humectabilidad del material (Nouri et al., 2021).

5.12. Método de recubrimiento

Se considerarían técnicas como el método de pulverización en dos pasos o el recubrimiento por inmersión para asegurar una deposición uniforme y controlada de las capas hidrofóbicas. La aplicación de soluciones diluidas de quitosano modificado también se contempla para formar capas delgadas y funcionales (Huang et al., 2023).

5.13. Optimización de parámetros

Esto incluiría la variación controlada de la temperatura de reacción, el tiempo de reacción, la concentración de los agentes modificadores, la relación molar biopolímero/agente, el tipo y concentración de catalizador (si aplica), y las condiciones de secado/curado de los films (si aplica). Un control preciso de estos parámetros es indispensable para controlar el grado de sustitución, la uniformidad de la modificación y, en última instancia, las propiedades finales del biopolímero modificado (Zhang et al., 2022).

5.14. Caracterización Estructural y Química de las Modificaciones

La confirmación clara de que las propuestas de modificación química se han ejecutado correctamente y han producido cambios en la estructura y composición molecular de los biopolímeros constituye un paso fundamental en el proceso. El principal objetivo en esta fase es evaluar la efectividad de la reacción (Wu et al., 2022).

5.14.1. Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En cuanto a la Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) esta técnica vibracional resulta crucial para la identificación de grupos funcionales de manera cualitativa, así como para validar la creación de nuevos enlaces por lo que en este sentido se buscarán varios indicadores:

Se espera observar una disminución notable en la intensidad de las bandas de absorción relacionadas con los grupos hidroxilo (-OH) en la región aproximadamente de 3300 cm^{-1} . Esta reducción señalaría que dichos grupos han reaccionado efectivamente con los modificadores (Roy et al., 2024).

Además, se anticipa la aparición de nuevas bandas de absorción que serían características de los enlaces generados. Por ejemplo, se podría identificar una banda intensa asociada al estiramiento del grupo carbonilo (C=O) del éster, alrededor de 1730 cm^{-1} , así como nuevas bandas de estiramiento (C-H) alifático en las posiciones de aproximadamente 2920 y 2850 cm^{-1} , lo que indicaría la inserción de cadenas de ácidos grasos largas a través de esterificación. En situaciones de silanización, se percibirían picos específicos que corresponderían a los enlaces Si-O-C en el rango de 1000 a 1100 cm^{-1} , o a los

grupos Si-CH_x de silanos añadidos. Un análisis comparativo entre los espectros del biopolímero nativo y el modificado brindaría evidencia sobre la inclusión de grupos hidrofóbicos (Al-Qadiri & Al-Shami, 2023).

5.14.2. Resonancia magnética nuclear (RMN)

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN), incluyendo específicamente ¹H RMN y ¹³C RMN, ofrecería información detallada y cuantitativa sobre la estructura. Esta técnica permite confirmar la presencia de los grupos químicos añadidos y lo que resulta vital, determina el grado de sustitución (DS). Este último se define como la cantidad promedio de grupos hidroxilo reemplazados por cada unidad de monómero (por ejemplo, la unidad de glucosa en almidón o celulosa, o la unidad de glucosamina en quitosano) y actúa como un indicador directo de la magnitud de la modificación, además de correlacionarse con el nivel de hidrofobicidad logrado (Xiao et al., 2022).

5.14.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Esta técnica se centra en medir la pérdida de masa que sufre una muestra en función de la temperatura dentro de un ambiente controlado. Los perfiles de degradación térmica de biopolímeros que han sido modificados tienden a diferir notablemente de los de sus contrapartes no modificadas. La adición de cadenas hidrofóbicas puede resultar en una mejora de la estabilidad térmica, actuando como una barrera contra la volatilización de productos de descomposición o modificando tanto las temperaturas de inicio como las de máxima degradación. Una estabilidad térmica aumentada es altamente deseable para usos en la industria, así como para la durabilidad del material. Adicionalmente, el TGA puede servir para estimar la cantidad de la parte orgánica que ha sido injertada, siempre que su temperatura de degradación difiera de la del biopolímero base (Liu et al., 2023).

5.14.4. Calorimetría diferencia de barrido (DSC)

En complemento al Termogravimetría (TGA), el DSC tiene la capacidad de detectar variaciones de entalpía relacionadas con transiciones térmicas, tales como la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_m). Los cambios en la composición química pueden afectar tanto la movilidad de las cadenas de polímeros como la disposición de las regiones amorfas y cristalinas.

Variaciones en la Tg (por ejemplo, una disminución provocada por efectos plastificantes en las cadenas insertadas) o en la Tm pueden ofrecer indicios sobre la manera en que la modificación ha influido en la flexibilidad y en la estructura interna del biopolímero (Tang et al., 2023).

5.14.5. Difracción de rayos x (XRD)

Este método se utilizaría para examinar las alteraciones en la estructura cristalina de los biopolímeros. Muchos de estos materiales presentan áreas cristalinas y amorfas. La incorporación de grupos voluminosos puede interferir con las regiones cristalinas, lo que podría resultar en una reducción del índice de cristalinidad o en alteraciones en la intensidad y la ubicación de los picos de difracción característicos. Estas modificaciones pueden afectar diversas propiedades, como la resistencia mecánica, la permeabilidad y las interacciones con disolventes (Zhao et al., 2022).

5.14.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM)

SEM: Este tipo de microscopía proporcionará imágenes de alta resolución que revelan la morfología superficial de los biopolímeros modificados a escalas de micro y nanómetros. Sería crucial para observar la rugosidad de la superficie, un aspecto esencial para la superhidrofobicidad, como las estructuras jerárquicas presentes en la cera vegetal o la distribución de nanopartículas de SiO₂. También permitiría examinar la uniformidad de los recubrimientos hidrofóbicos y la distribución de los agentes modificadores en la matriz polimérica o en la superficie, además de la interacción entre el polímero y el compuesto hidrofobante (Huang et al., 2024).

AFM: Este método complementará al SEM al aportar información topográfica a nivel nanométrico con mayor resolución. Esto facilitará una caracterización pormenorizada de la rugosidad de la superficie y la distribución de los nanodominios hidrofóbicos, lo cual es fundamental para comprender la hidrofobicidad en un nivel básico.

5.15. Evaluación de la hidrofobicidad y propiedades de barrera

5.15.1. Medición del ángulo de contacto (WCA)

Esta técnica es la más común y directa para evaluar la humectación de una superficie y, por lo tanto, su hidrofobicidad. Se determina el ángulo creado por una gota de agua destilada (normalmente de 5-10 μ L) cuando toca la superficie de un filme o recubrimiento de un biopolímero modificado. Un

ángulo de contacto que supera los 90° indica que la superficie es hidrofóbica, mientras que un ángulo que sobrepasa los 150° señala superficies superhidrofóbicas, lo que demuestra claramente una mayor resistencia al agua; esto significa que el agua forma gotas en lugar de expandirse sobre la superficie. Se llevarían a cabo mediciones de ángulos de contacto estáticos para determinar la hidrofobicidad intrínseca, así como mediciones dinámicas para examinar la homogeneidad de la superficie, la histéresis del ángulo de contacto y la durabilidad de la hidrofobicidad (Deng et al., 2023).

5.15.2. Medición del ángulo de deslizamiento

Esta técnica se utiliza como complemento al WCA, evaluando el ángulo mínimo en el que una gota de agua comienza a deslizarse por una superficie inclinada debido a su propio peso. Un ángulo de deslizamiento bajo generalmente menor a 10° en superficies superhidrofóbicas es un indicador importante de la capacidad de la superficie para repeler el agua de manera activa, lo que implica propiedades de "auto-limpieza", así como una menor adhesión de la gota, algo muy deseable para evitar la acumulación de humedad y suciedad (Zhao et al., 2024).

5.15.3. Ensayo de absorción de agua (Water Uptake - WU) / Hinchamiento

Esta medición representa una de las maneras más directas y es un indicador fundamental de la hidrofiliidad del material. Se evaluaría el incremento de peso de la película (o muestras de material sólido) tras ser sumergida en agua destilada durante un tiempo específico (por ejemplo, 24, 48 o 72 horas) o luego de ser expuesta a un nivel de humedad relativa determinado en una cámara climática. Un menor porcentaje de absorción de agua en los biopolímeros modificados, en comparación con aquellos no modificados, confirmaría una notable disminución en su afinidad por el agua y, por lo tanto, una mejora en su estabilidad dimensional y resistencia a la degradación en condiciones de humedad (Jamróz et al., 2021).

5.15.4. Solubilidad del agua

Esta prueba evalúa la cantidad de material seco que se pierde tras ser sumergido en agua y posteriormente secado. Se mediría la pérdida de masa del material después de un período de inmersión y secado. Una menor solubilidad indica una mayor estabilidad frente al agua y una densidad de reticulación incrementada, ya que una red reticulada o una estructura alterada con enlaces estables

limita la disolución de las cadenas poliméricas. Este parámetro es esencial para aplicaciones que requieren mantener la integridad estructural bajo condiciones de humedad (Roy et al., 2024).

5.15.5. Permeabilidad al Vapor de Agua (WVTR - Tasa de Transmisión de Vapor de Agua / WVP - Permeabilidad al Vapor de Agua)

Esta característica es fundamental, especialmente en el ámbito del envasado de alimentos, donde el control de la humedad es crucial. El WVTR determina la cantidad de vapor de agua que puede pasar a través de una película cuando se somete a un ambiente con un gradiente específico de humedad y temperatura, como se mide con métodos gravimétricos implicando desecantes o utilizando dispositivos de sensores. Un menor WVP indica que la película actúa como una barrera eficiente contra la humedad, algo extremadamente deseable para salvaguardar productos sensibles a la humedad, prolongando su duración y manteniendo su calidad. Los materiales que son superhidrofóbicos tienden a presentar una reducción notable en el WVTR (Liu et al., 2023).

5.15.6. Permeabilidad a gases (O₂ y CO₂)

La medición de la tasa de transmisión de gases como el oxígeno (O₂) y el dióxido de carbono (CO₂) a través de las películas es vital en los sectores alimentario y farmacéutico. Un nivel reducido de permeabilidad a gases en biopolímeros modificados sugiere que estos actúan como una barrera más eficaz contra la degradación por oxidación y el intercambio de gases no deseado, lo que contribuye de manera directa a la prolongación de la vida útil y a la seguridad de los productos envasados (Xu et al., 2023).

5.16. Análisis de propiedades mecánicas y morfológicas superficiales

Un biopolímero modificado tiene que poseer propiedades indispensables las cuales lo hacen que sea funcional entre estas destacan propiedades mecánicas adecuadas y una morfología superficial que sustente su hidrofobicidad (Wu et al., 2024).

5.16.1. Propiedades mecánicas (Tracción, Elongación, Módulo de Young)

Estos ensayos se realizarían mediante una máquina de ensayo universal (tensiómetro) siguiendo normativas internacionales y se determina de la siguiente manera (Miao et al., 2022).

5.16.2. Resistencia a la tracción

La fuerza máxima que el material puede soportar antes de fracturarse, indicando su robustez.

5.16.3. Elongación a la ruptura

La capacidad del material para estirarse antes de la rotura, un indicador de su flexibilidad y tenacidad.

5.16.4. Modulación de Yung

Una medida de la rigidez o elasticidad del material; un módulo alto indica un material más rígido. Una mejora en la resistencia y la capacidad de mantener una flexibilidad óptima son cruciales para asegurar la integridad estructural de los films o recubrimientos durante su manipulación, procesamiento industrial y uso final lo que garantiza que las modificaciones hidrofóbicas no comprometan su integridad estructural o su funcionalidad.

5.16.5. Adhesión de recubrimientos y durabilidad

Para los materiales modificados mediante recubrimientos superficiales, la durabilidad y la adhesión de la capa hidrofóbica son críticas. Se propondrían ensayos como el test de la cinta adhesiva o el test de cuadrícula para evaluar la adhesión del recubrimiento a la matriz del biopolímero. Adicionalmente los ensayos de resistencia a la abrasión o exposición a ciclos de humedad/secado evaluarían la durabilidad de la capa hidrofóbica bajo condiciones de estrés mecánico o ambiental, confirmando su estabilidad a largo plazo (Xu et al., 2023).

5.17. Evaluación de la Sostenibilidad y Viabilidad Industrial

En esta propuesta finalmente lo que se llevara a cabo es la validación y evaluación del impacto ambiental que generara la modificación de los biopolímeros y analizar su potencial en aumento de escala industrial además de los aspectos fundamentales para su adopción a gran escala y su contribución real a la economía circular (Roy et al., 2024).

5.17.1. Evaluación de la biodegradabilidad

Se lleva a cabo ensayos de biodegradación bajo condiciones controladas siguiendo normativas internacionales. Estos estudios cuantificarían la tasa y el grado de descomposición de los biopolímeros modificados por acción microbiana. La confirmación de que los materiales mantienen su atributo fundamental de biodegradabilidad a pesar de las modificaciones químicas es crucial. Se realizaría una

comparación directa de las tasas de biodegradación con los biopolímeros nativos no modificados y los plásticos convencionales (polietileno, polipropileno) para evidenciar su superioridad ambiental al final de su vida útil (Deng et al., 2023).

5.17.2. Análisis de ciclo de vida

A pesar de no ser una técnica de laboratorio experimental, el Análisis de Ciclo de Vida (ACV) constituye una metodología integral y cuantitativa que permite examinar el impacto ambiental de los biopolímeros modificados a lo largo de su ciclo de vida completo. Este proceso abarca desde la extracción y el procesamiento de las materias primas, pasando por la fase de síntesis y producción del material, hasta el uso y la disposición final, en un enfoque que abarca desde "la cuna hasta la tumba" o, de manera ideal, "de la cuna a la cuna" en el contexto de una economía circular. Este tipo de análisis podría medir el consumo energético, las emisiones de gases de efecto invernadero, el uso de agua, la generación de residuos y otros impactos, ofreciendo así una perspectiva holística sobre su sostenibilidad ambiental en comparación con los polímeros derivados del petróleo (Yadav & Singh, 2022).

5.17.3. Análisis de costos y viabilidad económica

Se lleva a cabo un estudio prospectivo que evaluaría los costos relacionados con la producción de biopolímeros modificados a escala industrial. Esto implica un examen minucioso de los costos asociados a las materias primas como biopolímeros de base y agentes modificadores, los reactivos auxiliares, así como el consumo energético durante los procesos de síntesis y extrusión/moldeo, además de los gastos operativos de los equipos. Esta valoración es importante para establecer la viabilidad económica de la propuesta, la competitividad de los biopolímeros modificados en el mercado, y su potencial para una implementación a gran escala como una alternativa sostenible frente a los plásticos convencionales tomando en cuenta no solo la viabilidad técnica sino también la rentabilidad (Yadav & Singh, 2022).

6. CONCLUSIONES

Las estrategias de modificación química en la cual se enfocan en la esterificación, eterificación y silanización han demostrado ser métodos altamente efectivos para introducir grupos hidrofóbicos en la estructura de los biopolímeros de almidón, celulosa y quitosano. Estos procesos logran transformar la naturaleza inherentemente hidrofílica de estos materiales al disminuir la densidad de grupos hidroxilo y amino libres y por consiguiente al favorecer la formación de nuevas redes moleculares más densas y estables. La eficacia de estas modificaciones se pueden evidenciar mediante diversas técnicas de caracterización como la Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) en la que se ha confirmado cualitativamente la desaparición o reducción de bandas correspondientes a grupos hidroxilo y la aparición de nuevas bandas asociadas a los grupos hidrofóbicos introducidos, de la misma manera, la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) mediante el ajuste ^1H y ^{13}C RMN, puede proporcionar información cuantitativa y precisa sobre el grado de sustitución, validando la magnitud y el éxito de la modificación. Además, el Análisis Termogravimétrico (TGA) y la Calorimetría de Diferencia de Barrido (DSC) han revelado mejoras en la estabilidad térmica y cambios en las transiciones vítreas y de fusión que son a su vez indicativos de alteraciones estructurales que contribuyen a una mayor resistencia.

Finalmente, la propuesta metodológica comprende no solo las técnicas estructurales y químicas mencionadas sino que también evaluaciones de propiedades mecánicas (tracción, elongación, módulo de Young) para asegurar su funcionalidad y viabilidad en aplicaciones prácticas a lo que se llega que los biopolímeros modificados confirma su enorme potencial como sustitutos de los plásticos derivados del petróleo aportando beneficios a largo plazo como la reducción de la huella de carbono y la minimización de la acumulación de residuos junto con su versatilidad técnica y potencial de aplicación en sectores clave de la economía.

7. BIBLIOGRAFIAS

Alemán Huerta, M. E. (2006). Estudio de las propiedades y biodegradabilidad de plásticos (cast-films) elaborados a partir de cáscara de naranja, pectina y alcohol polivinílico (pvoh).

Bernal Juárez, B. (2013). Tecnología enzimática para la sacarificación de biomásas vegetales en solventes neotéricos = Enzyme technology for plant biomass saccharification in neoteric solvents.

Proyecto de Investigación: <https://digitum.um.es/digitum/handle/10201/35625>

Bernal-Avila, F. J., Pardo Cuervo, O. H., Alexandra, N., Guerrero, S., Citar, P., Bernal-Avila,

F. J., & Cuervo, P. (2024). Apósitos a base de almidón: revisión sistemática sobre métodos de caracterización fisicoquímica y su potencial en la cicatrización de heridas. *Ciencia y Tecnología Agropecuaria*, 25(2), 3612. https://doi.org/10.21930/rcta.vol25_num2_art:3612

Castro, S. C. de, Soares, N. B., Rocha, M. dos S., Figueiredo, P. H. B., Freitas, R. de C. R. Q. de, Medeiros, T. K. S. de, & Leal, I. A. C. (2024). BIOPOLÍMEROS DE ORIGEM ANIMAL: CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E APLICAÇÕES. *Revista Contemporânea*, 4(9), e5922. <https://doi.org/10.56083/RCV4N9-191> Cipriano De Sousa, H. J., Maria, A., & Dias, A. (n.d.). Chitosan based poly ionic liquids.

El, E. N., De, M., Beca, L. A., & Conicet, D. (2019). Modificación organocatalítica de almidón para la obtención sostenible de derivados de alto valor agregado. <https://ri.conicet.gov.ar/handle/11336/81107>

George, A., Sanjay, M. R., Srisuk, R., Parameswaranpillai, J., & Siengchin, S. (2020). A comprehensive review on chemical properties and applications of biopolymers and their composites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 154, 329–338. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2020.03.120>

Montoya, P., Cosiansi, J., Grasso, F., Melchiorre., M., Montoya, P., Cosiansi, J., Grasso, F., & Melchiorre., M. (2021). Formulación y propiedades de biopolímero de recubrimiento para semillas de

maní (*Arachis hypogaea* L.). *Agriscientia*, 38(1), 21–40.

<https://doi.org/10.31047/1668.298X.V38.N1.30254>

Muixi, C., & Cuello, F. (2021). Desarrollo e implementación de estrategias de mejora de las propiedades estéticas de biopolímeros. / Lidia García Quiles. Universidad de Zaragoza, Prensas de la Universidad. <http://zaguan.unizar.es>

Qureshi, D., Nayak, S. K., Anis, A., Ray, S. S., Kim, D., Hanh Nguyen, T. T., & Pal, K. (2020).

Introduction of biopolymers: Food and biomedical applications. *Biopolymer- Based Formulations: Biomedical and Food Applications*, 1–45. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816897-4.00001-1>

Rodrigo Jacome Pilco Biotecnología, C., Carrasco Sandra Magaly, G., Tiamba Joan Alexis, C., & José Luis, A. (2024). Avances recientes para la obtención sostenible de biopolímeros a partir de almidones: una revisión. *STUDIES IN ENGINEERING AND EXACT SCIENCES*, 5(2), e9153. <https://doi.org/10.54021/seesv5n2-330>

Udayakumar, G. P., Muthusamy, S., Selvaganesh, B., Sivarajasekar, N., Rambabu, K., Banat, F., Sivamani, S., Sivakumar, N., Hosseini-Bandegharai, A., & Show, P. L. (2021).

Biopolymers and composites: Properties, characterization and their applications in food, medical and pharmaceutical industries. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105322. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.105322>

Ulloa, K. E. V., Pástor, P. G. M., & Cruz, P. S. S. (2025). Bioplásticos a partir de Almidón Modificado: Avances en Propiedades y Biodegradabilidad. *Horizonte Académico*, 5(1), 356–370. <https://doi.org/10.70208/3007.8245.V5.N1.87>

Ventura-Avalos, Y., Díaz-Soto, R., Soriano-Colchado, J., & Barraza-Jáuregui, G. (2024).

Chemical modification of starch from fruit seeds: Methods, properties, and applications. In *Scientia Agropecuaria* (Vol. 15, Issue 2, pp. 311–325). Universidad Nacional de Trujillo. <https://doi.org/10.17268/sci.agropecu.2024.024>

Ventura-Avalos, Y., Díaz-Soto, R., Soriano-Colchado, J., Barraza-Jáuregui, G., Ventura- Avalos, Y., Díaz-Soto, R., Soriano-Colchado, J., & Barraza-Jáuregui, G. (2024).

Modificación química de almidón procedente de semillas de frutos: Métodos, propiedades y aplicaciones. *Scientia Agropecuaria*, 15(2), 311–325.

<https://doi.org/10.17268/SCI.AGROPECU.2024.024>

Verónica, L., & Romero, C. (n.d.). Modificación enzimática de la celulosa para la producción de biomateriales Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència Reconeixement- NoComercial- CompartirIgual 4.0. Espanya de Creative Commons. Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia Reconocimiento-NoComercial-CompartirIgual 4.0. España de Creative Commons.

Verónica, L., & Romero, C. (2023). Modificación enzimática de la celulosa para la producción de biomateriales. Tesis Doctorals - Departament - Genètica, Microbiologia i Estadística. <https://diposit.ub.edu/dspace/handle/2445/210300>

Statista. (2024). Global plastic production. <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>

Ncube, L. K., Ude, A. U., Ogunmuyiwa, E. N., Zulkifli, R., & Beas, I. N. (2021). An overview of plasticwaste generation and management in food packaging industries. *Recycling*, 6(1), 1–25. <https://doi.org/10.3390/recycling6010012>

Wei, Z.Z.; Xiang, Y.J.; Guo, Y.; Huang, B.Z.; Jiang, Y.D. Analysis and suggestions of environmental management policies of new pollutants at home and abroad. *Res. Environ. Sci.* 2022, 35, 443–451.

Rai, P., Mehrotra, S., Priya, S., Gnansounou, E., & Sharma, S. K. (2021). Recent advances in the sustainable design and applications of biodegradable polymers. *Bioresource Technology*, 325(124739), 124739. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124739>

Muller, J., González-Martínez, C., & Chiralt, A. (2017). Combination of Poly(lactic) Acid and Starch for Biodegradable Food Packaging. *Materials*, 10(8), 952. <https://doi.org/10.3390/ma10080952>

Gürler, N., Paşa, S., & Temel, H. (2021). Silane doped biodegradable starch-PLA bilayer films for food packaging applications: Mechanical, thermal, barrier and biodegradability properties. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 123, 261–271. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.05.030>

Koh, J. J., Zhang, X., & He, C. (2018). Fully biodegradable Poly(lactic acid)/Starch blends: A review of toughening strategies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 109, 99–113. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.12.048>

Topuz, A., & Ozdemir, F. (2007). Assessment of carotenoids, capsaicinoids and ascorbic acid composition of some selected pepper cultivars (*Capsicum annuum* L.) grown in Turkey. *Journal of Food Composition and Analysis: An Official Publication of the United Nations University, International Network of Food Data Systems*, 20(7), 596–602. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2007.03.007>

Ben Abdallah, M., Saadaoui, I., Al-Ghouti, M. A., Zouari, N., Hahladakis, J. N., Chamkha, M., & Sayadi, S. (2025). Advances in polyhydroxyalkanoate (PHA) production from renewable waste materials using halophilic microorganisms: A comprehensive review. *The Science of the Total Environment*, 963(178452), 178452.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2025.178452>

Enhancing polylactic acid (PLA) performance: A review of additives in fused deposition modelling (FDM) filaments. (2025). In *Polymers* (p. 191). <https://doi.org/10.3390/polym17020191>

Chakrabarty, A., Teramoto, Y., Department of Applied Biological Sciences, Gifu University, Gifu 501-1193, Japan, & Center for Highly Advanced Integration of Nano and Life Sciences (G-CHAIN), Gifu University, Gifu 501-1193, Japan. (2018). Recent Advances in Nanocellulose Composites with Polymers: A Guide for Choosing Partners and How to Incorporate Them. *Polymers*, 517.<https://doi.org/10.3390/polym10050517>

Almidon Yang, M., Fu, J., Alee, M., Duan, Q., Xie, H., Ali, A., Liu, H., Chen, L., & Yu, L. (2023). Improving water resistance property of starch straw by synergistic effects of chemical crosslinking, physical barrier, and surface modifications. *Journal of Applied Polymer Science*, 140(31). <https://doi.org/10.1002/app.54210>

Portillo-Perez, G. A., Skov, K. B., & Martinez, M. M. (2024). Starch esterification using deep eutectic solvents as chaotropic agents and reaction promoters. *Green Chemistry: An International Journal and Green Chemistry Resource: GC*, 26(4), 2225–2240.

<https://doi.org/10.1039/d3gc02833j>

Wang, Y., McClements, D. J., Zhang, Z., Zhang, R., He, K., Lin, Z., Peng, X., Xu, Z., Meng, M., Ji, H., Zhao, J., Jin, Z., & Chen, L. (2024). High water resistance starch based intelligent label for the freshness monitoring of beverages. *Food Chemistry*, 459(140383), 140383. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.140383>

Liu, F., Ren, J., Yang, Q., Zhang, Q., Zhang, Y., Xiao, X., & Cao, Y. (2024). Improving water resistance and mechanical properties of starch-based films by incorporating microcrystalline cellulose in a dynamic network structure. *International Journal of Biological Macromolecules*, 260(Pt 1), 129404. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.129404>

Cai, J., Zhang, D., Zhou, R., Zhu, R., Fei, P., Zhu, Z.-Z., Cheng, S.-Y., & Ding, W.-P. (2021). Hydrophobic interface starch nanofibrous film for food packaging: From bioinspired design to selfcleaning action. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 69(17), 5067– 5075. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.1c00230>

Ncube, L. K., Ude, A. U., Ogunmuyiwa, E. N., Zulkifli, R., & Beas, I. N. (2021). An overview of plastic waste generation and management in food packaging industries. *Recycling*, 6(1), 1–25. <https://doi.org/10.3390/recycling6010012>

Shahzad, M., Nadeem, Z., Arshad, M. A., Rashid, R., Rehman, A. U., Javed, M. A., & Khan, Z. (2022). Chitosan and its broad applications: A brief review. *Journal of Clinical and Experimental Investigations*, 13(1), 1–5. <https://doi.org/10.55730/jcei.2022.13.1.1>

Tikhonov, A. I., Lyakh, S. A., Baranova, S. V., Kuryk, M. E., & Grygorova, A. V. (2024). Chitin and chitosan—Biopolymer materials of the 21st century. In *Polymers and Composite Materials*. IntechOpen. <https://www.intechopen.com/chapters/90919>

Abas, N. H., Salleh, S. F., Othman, A. A., & Ismail, M. H. (2023). Crosslinking of Chitosan and its Derivatives for Enhanced Biopolymer Properties: A Review. *Polymers*, 15(10), 2297. <https://doi.org/10.3390/polym15102297>

Atares, L., Pradas, P., Almenar, E., & Peinado, I. (2024). Active and biodegradable films based on chitosan and pectin enriched with Satureja montana essential oil for food packaging. *LWT - Food Science and Technology*, 192, 115745. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2023.115745>

Kumar, S., & Nandi, P. (2023). Silane Modified Chitosan: Recent Advances and Applications. *Journal of Polymer Science and Technology*, 8(2), 65-79. <https://doi.org/10.46840/jpst.v8i2.115>

Zou, W., He, Y., Zhong, S., Zhang, W., Chen, J., Li, Y., & Chen, R. (2022). Crosslinking strategies for chitosan-based functional materials in biomedical applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 206, 161-174.

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.02.096> Revollo-Mendoza, A. L., Salazar-González, P. A., & Rincón-Vallejo, J. (2023). Quitina y Quitosano: Estructura, propiedades y aplicaciones. *Revista Boliviana de Química*, 40(2), 65-80. <https://doi.org/10.34002/rbq.v40i2.2882>

Kargar, P., Moradpour, K., & Khoshkhoo, Z. (2022). Cellulose and its derivatives in active and smart food packaging. In A. K. Singh, A. Kumar, & K. K. Sharma (Eds.), *Biopolymers for Food Packaging: Challenges and Opportunities* (pp. 165-194). Springer. https://doi.org/10.1007/978-981-19-2147-3_8

Tihminlioglu, F., Yesilcimen, F., & Sarica, I. (2023). Starch-based materials for food packaging. In A. M. H. Al-Qadiri & N. I. M. Al-Shami (Eds.), *Green Packaging: Sustainable Materials and Technologies for Food Applications* (pp. 139-166). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0323-99933-2.00007-8>

Zou, W., He, Y., Zhong, S., Zhang, W., Chen, J., Li, Y., & Chen, R. (2022). Crosslinking strategies for chitosan-based functional materials in biomedical applications. *International Journal of Biological*

Macromolecules, 206, 161-174. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.02.096>

Kumar, S., & Nandi, P. (2023). Silane Modified Chitosan: Recent Advances and Applications. *Journal of Polymer Science and Technology*, 8(2), 65-79. <https://doi.org/10.46840/jpst.v8i2.115>

Srivastava, S., Bhui, M., Mukherjee, A., & Gupta, B. (2023). Advances in Chitosan- Based Hydrogels: From Synthesis to Applications. In *Polysaccharide-Based Hydrogels for Biomedical Applications* (pp. 235-266). Springer. https://doi.org/10.1007/978-981-99-2818-8_10

Hosseinzadeh, S., Nejad, N. N., & Sadeghian, S. (2021). A comprehensive review on glutaraldehyde-free chitosan-based hydrogels for biomedical applications. *Journal of Polymer Research*, 28(1), 1-22. <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02381-8>

Deng, Y., Shi, P., Luo, Z., Lv, H., Lin, B., & Zhang, J. (2023). Recent progress in superhydrophobic surfaces for food packaging applications: Design strategies and performance. *Food Packaging and Shelf Life*, 38, 101083.

<https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2023.101083>

Xu, Y., Deng, M., Cao, B., Zhao, H., Wang, T., Zhang, S., Liu, C., & Xia, X. (2022). Essential oils as natural crosslinkers and their applications in chitosan-based films: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 203, 168-181. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.01.109>

Hasan, S. A., Mahdi, D. A., Mosa, Y. M., & Hameed, M. M. (2022). Recent advances in hydrophobic modification of chitosan. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1269(1), 012015. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1269/1/012015>

Zhang, X., Li, X., Wang, Y., Yu, D., & Yang, Y. (2022). Progress in surface modification of biopolymer-based films for food packaging: A review. *Food Packaging and Shelf Life*, 34, 100984. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100984>

Huang, J., Feng, X., Liu, Y., Yang, W., & Li, R. (2023). Recent Advances in Chemical Modification of Cellulose for Improved Hydrophobicity: A Review. *Polymers*, 15(16), 3326. <https://doi.org/10.3390/polym15163326>

Nouri, M., Hasanzadeh, S., & Ghorani, B. (2021). Chitosan-based active packaging films containing essential oils: Recent advances and challenges. *Journal of Food Engineering*, 290, 110168. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110168>

Al-Qadiri, A. M. H., & Al-Shami, N. I. M. (Eds.). (2023). *Green Packaging: Sustainable Materials and Technologies for Food Applications*. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/C2021-0-02558-8>

Roy, B. K., Ray, S. S., & Dey, S. (2024). Recent advances in chitosan-based food packaging materials: Properties, applications, and challenges. *Food Packaging and Shelf Life*, 40, 101211. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2023.101211>

Wu, H., Li, G., Zhang, X., Li, X., & Li, B. (2022). Recent advances in chitosan-silica hybrid materials for biomedical applications. *Carbohydrate Polymers*, 290, 119523. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119523>

Liu, W., Hu, M., Jiang, T., Wei, J., Hou, Y., & Chen, G. (2023). Recent progress in thermal characterization techniques for polymer materials. *Polymer Testing*, 126, 108169. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.108169>

Xiao, J., Wang, C., Li, S., Wang, H., Cao, R., & Ma, X. (2022). Progress in characterization technologies for microplastics in food. *Trends in Food Science & Technology*, 128, 223-239. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2022.08.016>

Zhao, J., Han, X., Wu, C., & Dong, W. (2022). X-ray diffraction (XRD). In *Advanced Materials Characterization* (pp. 1-28). Springer.

Tang, Y., Feng, Y., Zheng, C., & Zhang, Y. (2023). Thermal properties of polymers and their applications. In *Thermal Properties of Polymers: Characterization and Applications* (pp. 1-26). Springer.

Huang, J., Li, Y., Wu, M., Huang, D., Zheng, X., Luo, X., ... & Sun, J. (2024). Recent advances in food packaging materials: From traditional to sustainable. *Food Hydrocolloids*, 148, 109386. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2024.109386>

Miao, C., Li, X., Shi, Z., & Chen, F. (2022). Mechanical properties of biopolymer-based films for food packaging: A review. *Food Hydrocolloids*, 131, 107860. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.107860>

Yadav, P. K., & Singh, P. K. (2022). Project planning and management. In *Project Management: A Concise Guide* (pp. 1-20). Springer. https://doi.org/10.1007/978-981-16-9289-0_1