



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

USO POTENCIAL DE EXTRACTOS DE LA PAJA DE ARROZ COMO MATERIAL ANTIOXIDANTE PARA EL DESARROLLO DE ENVASES ACTIVOS

TRABAJO FIN DE MÁSTER UNIVERSITARIO EN GESTIÓN DE LA
CALIDAD Y SEGURIDAD ALIMENTARIA

D. Jacobo Martín Lajara

Dña. Chelo González Martínez

Dña. Carolin Menzel

Curso Académico 2018-2019

VALENCIA, 3 de julio de 2019

USO POTENCIAL DE EXTRACTOS DE LA PAJA DE ARROZ COMO MATERIAL ANTIOXIDANTE PARA EL DESARROLLO DE ENVASES ACTIVOS

RESUMEN

El objetivo del trabajo es utilizar un residuo, como es la paja de arroz, para obtener compuestos antioxidantes que puedan ser utilizados para desarrollar films activos. Para ello, se extraerán los compuestos antioxidantes de la paja de arroz y se incorporarán a films a base de almidón de patata. Los films obtenidos se caracterizarán en términos de propiedades mecánicas, ópticas, barrera al agua y al oxígeno, microestructura y capacidad antioxidante.

Los resultados finales mostraron que la adición del extracto modificó las propiedades fisicoquímicas de los films, ya que se volvieron más rígidos y resistentes a la rotura y menos deformables. La propiedad barrera al oxígeno mejoró aunque la barrera al vapor de agua aumentó. La apariencia visual de los films también se modificó debido a la incorporación del extracto de la paja de arroz, presentando una tonalidad marrón seguramente por efecto de las altas temperaturas utilizadas en la obtención de los films que favorecieron reacciones de Maillard. Por último, los films presentaron una notable actividad antioxidante debido al contenido fenólico incorporado procedente de la paja de arroz.

Palabras clave: film, almidón de patata, extracto acuoso, permeabilidad al vapor de agua, permeabilidad al oxígeno.

Potential use of aqueous extracts from rice straw as source of antioxidants for the development of active packaging materials

ABSTRACT

The aim of this study was to use rice straw to obtain antioxidant compounds that can be used to produce active films. For this, the antioxidant compounds of the rice straw were extracted and incorporated into potato starch films by melt blending and compression molding. The obtained films were characterized in terms of mechanical, water and oxygen barrier properties, appearance and microstructure as well as their in-vitro antioxidant activity.

The results showed that as the lyophilized antioxidant extract of rice straw was added to the films they became more rigid, resistant and less deformable. The oxygen permeability improved and the water vapor permeability increased. The color of the films turned brownish due to the rice straw extract surely due to the development of Maillard reactions during film processing. Nevertheless, the films showed a remarkable antioxidant activity due to the incorporated phenolic content coming from the rice straw.

Key words: film, potato starch, aqueous extract, water vapor permeability, oxygen permeability.

Us potencial d'extractes de la palla d'arros com material antioxidant pel desenvolupament de envases actius.

RESUM

L'objectiu del treball és utilitzar un residu, com és la palla d'arròs, per obtenir compostos antioxidants que puguin ser utilitzats per desenvolupar pel·lícules actives. Per a això, s'extrauran els compostos antioxidants de la palla d'arròs i s'incorporaran a pel·lícules a base de midó de patata. Les pel·lícules obtingudes es caracteritzaran en termes de propietats mecàniques, òptiques, barrera a l'aigua i l'oxigen, microestructura i capacitat antioxidant.

Els resultats van mostrar que conforme s'addicionava extracte antioxidant liofilitzat de palla d'arròs, les pel·lícules es van tornar més rígides i menys deformables, però es van tornar més resistents. La permeabilitat a l'oxigen milloró i la permeabilitat al vapor d'aigua va augmentar per l'incorporació de l'extracte. La coloració de les pel·lícules es va veure modificada a causa del extracte de la palla d'arròs segurament pel desenvolupament de reaccions de Maillard durant el seu procés d'obtenció. Finalment, les pel·lícules van presentar una notable activitat antioxidant a causa del contingut fenòlic incorporat procedent de la palla d'arròs.

Paraules clau: film, midó de patata, extracte aquós, permeabilitat al vapor d'aigua, permeabilitat a l'oxigen.

1. Introducción

La invención del plástico fue uno de los mayores inventos desde su creación en el siglo XX y su éxito fue debido a su versatilidad y a sus buenas propiedades. La gran mayoría de los plásticos actuales proceden de fuentes fósiles no renovables, como son el carbón o el petróleo. Actualmente existen políticas de reciclaje autonómicas y/o estatales, así como medios que facilitan la practicidad del reciclaje en nuestras vidas, no obstante, más del 50% del plástico que se genera a nivel mundial no se recicla ni se recupera para su reutilización, creando de esta manera una serie de vertidos y residuos al medioambiente más que significativos (López, 2016). Pese a esta tasa de reciclaje, al año aún se generan una serie de residuos del orden de millones de toneladas. Así pues, una medida efectiva a seguir para solucionar esta problemática sería actuar sobre la producción total de plásticos y envases basados en poliolefinas, reduciendo su producción y optar por plásticos bioplásticos. Se denomina bioplásticos a una amplia familia de materiales, los cuales ofrecen una amplia gama de propiedades y aplicaciones, teniendo todos ellos en común de que son producidos a partir de biomasa. Algunos de ellos pueden ser también biodegradables, aunque no todos. Los bioplásticos son una amplia familia de materiales, los cuales ofrecen una amplia gama de propiedades y aplicaciones, teniendo todos ellos en común de que son producidos a partir de biomasa y/o son biodegradables. (no derivados del petróleo o carbón).

Ante lo que sería uno de los grandes problemas del siglo XXI, se han realizado numerosos estudios para poder suprimir la utilización de materiales plásticos en los envases para la alimentación, siendo uno de los sectores que más residuos genera. No obstante, únicamente el 0.4% de la producción mundial corresponde a la producción de bioplásticos (Plastice, 2013).

Las sustituciones más comunes de los plásticos provenientes de fuentes no renovables se han basado en la utilización de polímeros biodegradables, tales como el ácido poliláctico, hidroxibutirato, el almidón o la celulosa, siendo bastante remarcable el potencial que puede aportar el almidón en el uso de films para la alimentación, (Cárdenas, 2016).

La utilización en general de biodegradables es una solución viable a los problemas de reciclaje y el exceso de generación de residuos a nivel industrial. De esta manera, consiguiendo la sustitución de las poliolefinas por estos plásticos, aportaría una serie de beneficios a la sociedad, a la industria y al medio ambiente. La consecución de una sustitución total o parcial de los envases procedentes de plásticos no biodegradables aportaría una reducción de emisiones de dióxido de carbono, al no provenir de combustibles fósiles, y se reaprovecharía la biomasa, la cual sería la materia prima para la elaboración de estos envases (European Bioplastics, 2012).

Dentro de las materias primas utilizadas en la producción de bioplásticos, el almidón está presente en una proporción másica de más del 60% en la mayoría

de los cereales, convirtiéndose en uno de los polímeros más abundantes en la naturaleza (Sánchez et al., 2015).

Los gránulos de almidón se caracterizan porque son insolubles en agua fría. Cuando los gránulos de almidón son sometidos a elevadas temperaturas, se rompe la estructura cristalina, permitiendo la entrada del agua e hinchando los gránulos de almidón. La aplicación de temperaturas por encima de los 100°C provoca un proceso irreversible de gelatinización de los gránulos (Sánchez et al., 2015).

Además de estar abundantemente presente en la naturaleza, el almidón es considerado como una fuente renovable, siendo posible su aislamiento desde diversas fuentes, tales como la patata, el arroz o el maíz. Mediante la aplicación de cizallamiento y calor en presencia de un plastificante, el gránulo de almidón pierde su estructura inicial y se funde, formándose así el almidón termoplástico (TPS) (Altayan et al., 2017).

En relación con la temática de reaprovechamiento de subproductos y focalizado en la agricultura regional valenciana, la paja de arroz es un subproducto de la industria arrocera muy infravalorado. Anualmente se producen más de 800 toneladas al año en toda España, dentro de la Comunidad Valenciana se produce cerca del 15% de esta producción (Ribó et al., 2017). Los usos actuales de la paja de arroz son escasos, y por ello, el destino de la mayoría de este subproducto está enfocado a ser quemado, generando una elevada contaminación ambiental focalizada en el tiempo al ser un cereal estacionario. La paja de arroz está compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa, agua y lignina mayoritariamente, además de contener compuestos antioxidantes (Jin et al., 2007). Por su contenido en lignocelulosa es una fuente potencial para la elaboración de bioetanol (Binod et al., 2010). Karimi et al., (2013) mostró que la paja de arroz es una fuente de antioxidantes relevantes, lo cual puede ser de amplia utilidad para la industria alimentaria y del envasado.

Tanto el almidón como los compuestos antioxidantes, se pueden utilizar en las formulaciones de lo que denominaríamos “films activos”. El envasado juega un papel crítico en la cadena de aprovisionamiento de los alimentos (Yildirim et al., 2018), y ya no sirve con que cumpla su labor primordial, la de contenedor del alimento, sino que hoy en día se demandan más funcionalidades por parte de los envases, como puede ser prevenir la degradación y aumentar la vida útil del producto. Así pues, los compuestos antioxidantes se han ido incorporando paulatinamente dentro de las composiciones de los envases activos (Gómez-Estaca et al., 2014).

Hay estudios que demuestran la efectividad de la aplicación de antioxidantes dentro de los envases alimentarios, como son los resultados mostrados por Blanot (2018) en su estudio de encapsulación del carvacrol. Además de aumentar la capacidad antioxidante del envase, la adición de compuestos antioxidantes también presentó mejores valores de permeabilidad al agua según los resultados mostrados por Ashwar et al., (2015) donde se evaluó la capacidad

antioxidante en envases activos con la adición de ácido ascórbico y Butil hidroxitolueno.

De esta manera, la consecución del desarrollo del presente trabajo conseguiría alinearse perfectamente con los principios de la economía circular, cumpliendo con el “Programa Estatal de Prevención de Residuos 2014-2020” debido a la reducción de la cantidad de residuos en la creación de envases, siendo sustituidos por films biodegradables a base de almidón de patata con extractos antioxidantes procedentes de la paja de arroz, lo cual también contribuiría a reaprovechar un subproducto de la agricultura local.

El objetivo del trabajo es estudiar el efecto de incorporación de un extracto acuoso de la paja de arroz sobre las propiedades fisicoquímicas de films a base de almidón.

2. Materiales y métodos

2.1. Materiales

Para la obtención de los films se utilizó: almidón de patata con un contenido en amilosa del 25% (Roquette Laisa España, S.A.); glicerol como agente plastificante (Panreac Química S.A., Castellar de Vallès, Barcelona) y extracto de paja de arroz.

Para el acondicionamiento de las películas obtenidas se utilizó nitrato de magnesio o pentóxido de fosforo, ambos de Panreac Química S.A (Castellar del Vallés, Barcelona).

2.2. Obtención del extracto acuoso de la paja de arroz

Para la obtención del extracto acuoso de paja de arroz se utilizaron 200 mL de agua destilada por cada 10 gramos de paja de arroz seca y previamente molida (ratio 1:20), manteniendo una hora en agitación y posterior extracción a vacío. Después se sometieron a secado por liofilización en un liofilizador (Telstar Lyo Quest, España).

2.3. Preparación de los films:

Se prepararon 5 formulaciones (Tabla 1) a base de almidón de patata, glicerol y extracto antioxidante de la paja de arroz en diferentes proporciones másicas. Para ello, se mezclaron previamente los componentes de las formulaciones. Para ello, el almidón, el glicerol y el extracto antioxidante se sometió a un proceso de mezclado en un mezclador de rodillos (Haake PolyLab QC, Thermo Scientific) a una temperatura de 160°C, 50 rpm y durante un tiempo de 7 minutos. A partir del pellet resultante, se obtuvieron monocapas mediante un prensado en tres etapas, empleando para ello una prensa de platos calientes (Labtech Engineering, Tailandia). Primero, se llevó a cabo un precalentamiento durante 4 minutos manteniendo las láminas de teflón a un centímetro de la placa superior; la siguiente etapa fue un calentamiento durante 8 minutos en total, primero con una presión de 30 bares y tras el transcurso de 2 minutos, la presión se aumentó a 130 bares los siguientes 6 minutos. Posteriormente a la etapa de calentamiento

y una vez el sistema de enfriado se activó, se esperó 3 minutos para la bajada de temperatura para posteriormente, separar automáticamente las placas. En las láminas de teflón se vertió aproximadamente 4 gramos de cada formulación en el centro del molde preformado de teflón.

Una vez obtenidas, las películas se secaron durante 48 h, bajo condiciones de humedad relativa y temperatura controladas (53%HR y 25°C).

Tabla 1. Nomenclatura utilizada para las diferentes formulaciones, proporciones másicas (Izquierda) y cantidades totales de los formulados (derecha).

Nomenclatura	Almidón	Glicerol	EAO	Almidón (g)	Glicerol (g)	EAO (g)	Solidos Totales (g)
S-Gly10	1	0.25	0	40	10	0	50
S-Gly9-AOE3	1	0.25	0.075	36	9	2.7	47,7
S-Gly8-AOE2	1	0.2	0.05	40	8	2	50
S-Gly7-AOE3	1	0.175	0.075	40	7	3	50
S-Gly6-AOE4	1	0.15	0.1	40	6	4	50

2.4. Caracterización de los films

2.4.1. Microestructura y apariencia visual

Se obtuvieron imágenes transversales de las películas mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) con un microscopio ZEISS®, modelo ULTRA 55 (Alemania), con un voltaje de 1.5Kv. Las muestras se acondicionaron en desecadores con P₂O₅ durante 48 h con el objetivo de eliminar al máximo su contenido en humedad. Previamente a la observación de la sección transversal, se criofracturaron en N₂ líquido. Las muestras se montaron sobre portas de cobre y se recubrieron con platino.

Para analizar la apariencia visual de las muestras, se tomaron fotografías de los films tras una semana de almacenamiento.

2.4.2. Contenido en humedad

La determinación del contenido en humedad se realizó por triplicado, pesando de 0.3 a 1 gramos de film mediante un método gravimétrico en 2 etapas: secado en estufa de convección a 60°C durante 48h y almacenamiento en desecador con P₂O₅ hasta alcanzar una masa constante. Los resultados se expresaron en g agua / 100g de película seca. Cada medición se realizó por triplicado

2.4.3. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas se analizaron mediante una prensa universal de ensayos mecánicos (Stable Micro Systems, TA. XT plus, Haslemere, Inglaterra), de acuerdo con el método estándar ASTM D882. Se cortaron ocho rectángulos (25 mm x 80 mm) para cada formulación y se acondicionaron al 53% de HR y 25 °C. Se determinó el espesor de cada muestra en seis puntos utilizando un micrómetro electrónico digital (modelo Palmer, Comecta, Barcelona) antes de proceder con el ensayo. Se colocaron las muestras en las pinzas de ensayo (modelo A/TG, Stable Micro System, Haslemere, Inglaterra). La separación

inicial de las pinzas y la velocidad de elongación fueron 50 mm y 50 mm·min⁻¹ respectivamente. Se obtuvieron las curvas de fuerza frente a distancia, que fueron convertidas a curvas de tensión (σ) frente a deformación de Hencky (ϵ_H). A partir de las curvas, se determinaron los parámetros módulo de elasticidad o módulo de Young (EM, en MPa), tensión de fractura (TS, en MPa) y porcentaje de deformación en el punto de fractura (%E).

2.4.4. Propiedades ópticas

Se utilizó un espectrocolorímetro Minolta modelo CM-3600d (Minolta CO., Tokio) con el cual se obtuvieron los espectros de reflexión de las películas sobre fondo blanco (R) y fondo negro (R⁰) entre 400 y 700nm, así como el espectro del fondo blanco utilizado en las medidas anteriores (R_g). A partir de estos espectros se calculó las coordenadas colorimétricas de las muestras mediante la teoría de Kubelka - Munk de dispersión múltiple (Hutchings, 1999). Se llevó a cabo el análisis de seis muestras por formulación. La medida fue realizada sobre la parte en contacto con el aire durante el secado. Por otro lado, se determinaron las coordenadas de color en el espacio CIEL*a*b*, con los espectros de R_∞, utilizando como referencia el observador 10° y el iluminante D65. Con estas coordenadas se calcularon los valores de tono (hab*), croma (Cab*) Y Luminosidad.

2.4.5. Propiedades barreras al vapor de agua y al oxígeno

Para determinar la permeabilidad al vapor de agua (WVP) de las películas, se siguió una modificación del método gravimétrico ASTM E96-95, según McHugh et al. (1993). Se cortaron seis muestras circulares de 3,5 cm de diámetro por formulación. Las muestras fueron acopladas sobre copas de aluminio (Payne, elcometer SPRL, Hermelle /s Argenteau, Bélgica) donde se adicionaron 5 ml de agua destilada (100% HR). La cara de la película en contacto con el aire durante el secado se orientó hacia la parte exterior de la copa. El conjunto se aseguró con un anillo de goma y dos mordazas, y las copas se depositaron sobre soportes con ventiladores. Estos soportes se colocaron en desecadores de vidrio con disolución saturada de nitrato de magnesio (HR 53%). Los desecadores se almacenaron a 25°C en estufa, y se monitorizó la pérdida de peso mediante una balanza analítica (ME36S Sartorius, Alemania) a intervalos de 1,5 h durante 24h. Finalmente, se midió el espesor de las películas en seis puntos con un micrómetro electrónico digital (modelo Palmer, Comecta, Barcelona). Las mediciones se realizaron por duplicado.

La permeabilidad al oxígeno de las películas se midió según el método estándar ASTM D3985-05 (2005) con un equipo de medida de la transmisión de oxígeno (OX-TRAN, Oxtran System, Mocon, Mineapolis, USA). Las medidas se realizaron a una HR de 53%, con 50 cm² de superficie de muestra expuesta. Se realizaron dos réplicas por formulación.

2.4.6. Determinación del contenido en fenoles totales

El contenido en compuestos fenólicos totales de los pellets y del extracto antioxidante liofilizado se determinó según el método del reactivo Folin-

Ciocalteu reportado por Singleton y Rossi (1965) basado en la coloración azul susceptible de ser medida espectrofotométricamente que se produce por reacción a pH básico entre los compuestos fenólicos presentes en los extractos y el reactivo en cuestión. La reacción se llevó a cabo mezclando en las cubetas de espectrofotometría 0,125 mL de extracto, 0,5 mL de agua bidestilada y 0,125 mL de reactivo de Folin-Ciocalteu (Sigma-Aldrich, España). Tras 6 minutos en oscuridad, se añadieron 1,25 mL de Na₂CO₃ al 7% y 1 mL de agua bidestilada. El desarrollo del color se completó en oscuridad durante 90 minutos para finalmente medir la absorbancia a 760 nm en un espectrofotómetro Helios Zeta UV/Vis Thermo scientific (Reino Unido).

Los resultados se expresaron como miligramos equivalentes de ácido gálico (mg EAG/g) obtenidos a partir de la recta de calibrado preparada con este fenol de referencia, en el rango de concentraciones comprendido entre 100 y 500 ppm. Cada medición se realizó por triplicado.

2.4.7. Propiedades antioxidantes

La actividad antioxidante de las películas resultantes se evaluó por el método del DPPH por triplicado a partir de la disolución de una cantidad conocida de película (1 g) en 50 mL de agua destilada que fue posteriormente filtrada usando un filtro de 0.45µm.

Este método se basa en medir el cambio de coloración que experimenta una disolución del radical DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) que, tras reaccionar con los componentes antioxidantes presentes en la muestra, se reduce y pasa de ser morada a tener un color amarillo (Brand Williams et al., 1995; Molyneux, 2004).

En las cubetas se incorporaron entre 100 µL- hasta 600 µL de una solución de film disuelto filtrado, rellenando hasta llegar a los 4 mL con disolución de DPPH. Como referencia se utilizó un blanco en el que la solución con el film disuelto se reemplazó por el mismo volumen de agua bidestilada. Transcurridos 30 minutos, se midió la absorbancia a 517 nm en un espectrofotómetro Helios Zeta UV/Vis Thermo Scientific (EEUU). La concentración de DPPH (mM) en la reacción, se calculó mediante una recta de calibrado (Ecuación 1 (R²=0,999)).

$$Abs_{515nm} = 14,546 \cdot [DPPH] - 0,005 \quad (1)$$

Una vez realizado el ensayo, se representó el porcentaje de DPPH frente a los g de película/mg de DPPH, para obtener la cantidad de antioxidante necesario para reducir la concentración de DPPH hasta un 50% (EC₅₀). Este parámetro se utilizó para medir la actividad antioxidante que presentaban las películas, expresada en g de película/mg de DPPH.

2.4.8. Análisis estadístico

El análisis estadístico se evaluó con el programa Statgraphics Centurión XVI mediante análisis simple y multifactorial de la varianza (ANOVA multifactorial) con un nivel de confianza del 95%.

3. Resultados y discusión

3.1. Estudios previos al desarrollo del proyecto

Para el desarrollo del presente proyecto, se realizaron una serie de determinaciones previas en la elaboración de los pellets a base de almidón dentro del mezclador de rodillos para encontrar los parámetros óptimos de elaboración de films. Se escogieron 3 parámetros diferentes con 2 niveles para determinar las condiciones óptimas para el mezclado interno de los componentes dentro del mezclador de rodillos. Los parámetros fueron:

- Cantidad de glicerol: ratio 1:0.25 y 1:0.3 (respecto al almidón).
- Temperatura del mezclador de rodillos: 130°C y 160°C.
- Tiempo del mezclador de rodillos: 7 minutos y 17 minutos.

Se introdujeron 50 gramos de cada una de las mezclas de almidón y glicerol dentro de la cámara de precalentamiento a 160°C y con los rodillos a 50 rpm. El tiempo de mezclado varió de 7 a 17 minutos y se monitorizó la evolución a lo largo del tiempo. Los resultados obtenidos se pueden observar en la Figura 1. En la presente Figura se observa que a mayor temperatura (160°C), se alcanza el máximo esfuerzo antes de los 8 minutos y por tanto, ya no es necesario seguir mezclando a mayores tiempos. Las 2 formulaciones realizadas a un tiempo de mezclado de 7 minutos presentaron comportamientos de mezclado en los rodillos similares.

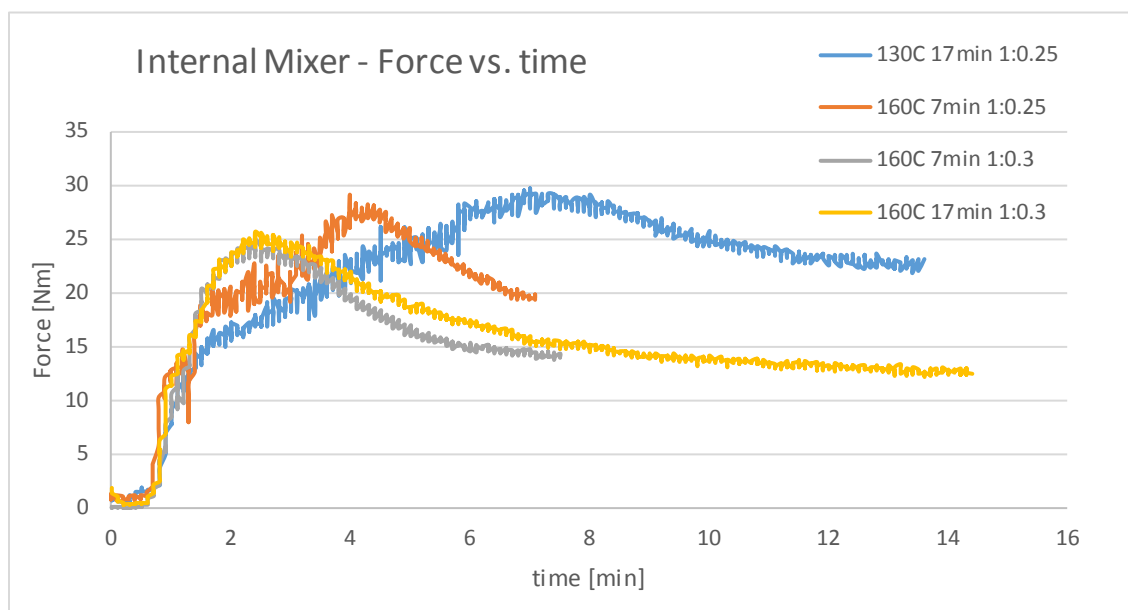


Figura 1. Esfuerzo de torsión (Nm) de las diferentes formulaciones frente al tiempo (min) para la optimización de formulaciones con las variables tiempo, temperatura y ratio glicerol/almidón.

Las 4 formulaciones obtenidas mediante diferentes condiciones de elaboración se les evaluaron la microestructura mediante microscopía FESEM, para revisar que no quedaban gránulos remanentes y que se había gelatinizado el almidón por completo, como se muestra en la Figura 2. Entre las formulaciones tratadas

a 160°C y con un Tiempo= 7 minutos, se escogió la de ratio Almidón/glicerol = 1:0.25, por incorporar la menor cantidad de glicerol como plastificante.

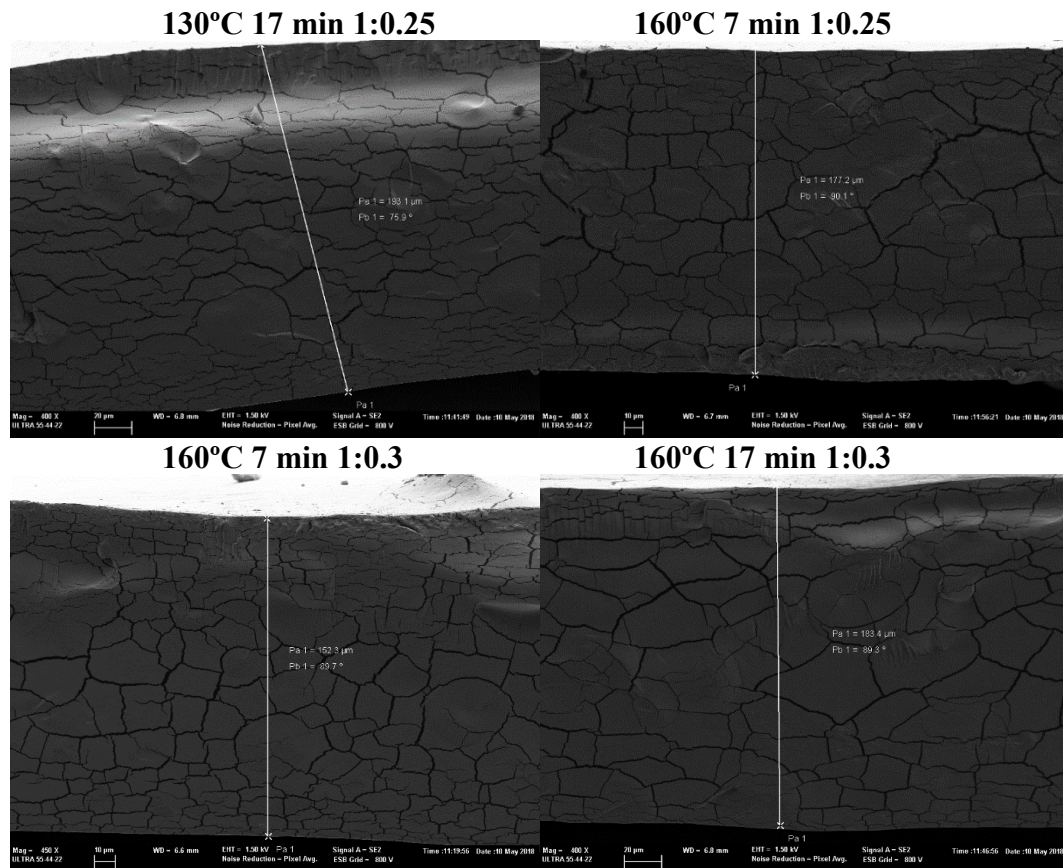


Figura 2. Microestructura de la sección transversal de los films obtenidos en los estudios previos mediante FESEM a una magnificación de x400.

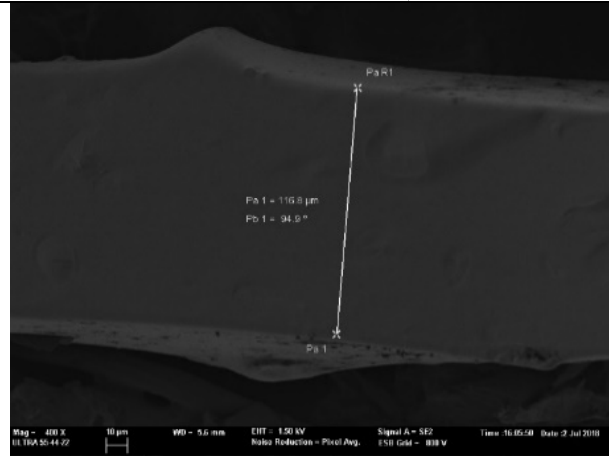
3.2. Microestructura y apariencia visual:

La Figura 3 muestra una comparativa de la apariencia visual de los films formulados con almidón, glicerol y extracto antioxidante liofilizado de la paja de arroz mediante compresión y las imágenes FESEM de los films.

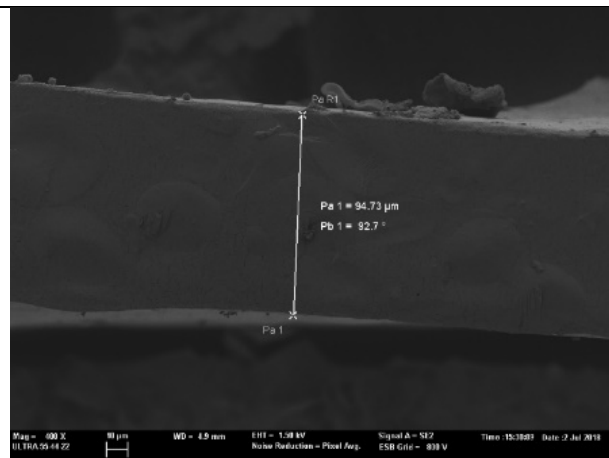
Podemos observar, tal y como se plasmó en los estudios previos, que con el binomio de tiempo y temperatura escogidos se produce una fase continua de film, no observándose gránulos de almidón dentro de la sección transversal de los mismos, pudiéndose observar ligeras imperfecciones en la microestructura al aumentar la cantidad de extracto antioxidante dentro de las formulaciones. No se observaron grandes diferencias entre la microestructura de los films con extracto antioxidante. En cambio, la muestra libre de compuestos antioxidantes (S-GLY10), presentó una estructura completamente homogénea.

De la apariencia visual, se puede observar que, conforme se incorporó mayor cantidad de extracto antioxidante a las formulaciones, aumentó la tonalidad pardo-rojiza de los films.

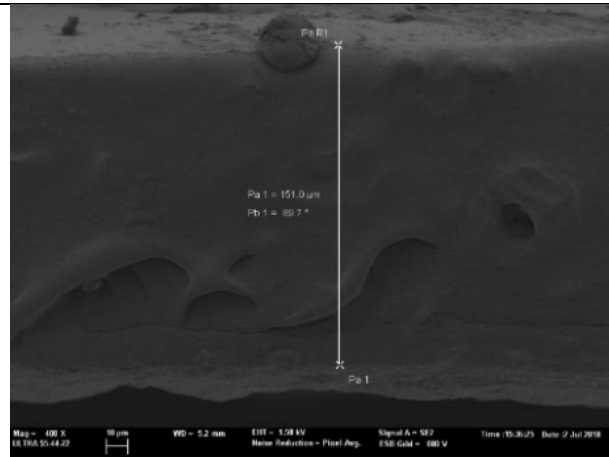
S-GLY10



S-GLY9-AOE3



S-GLY8-AOE2



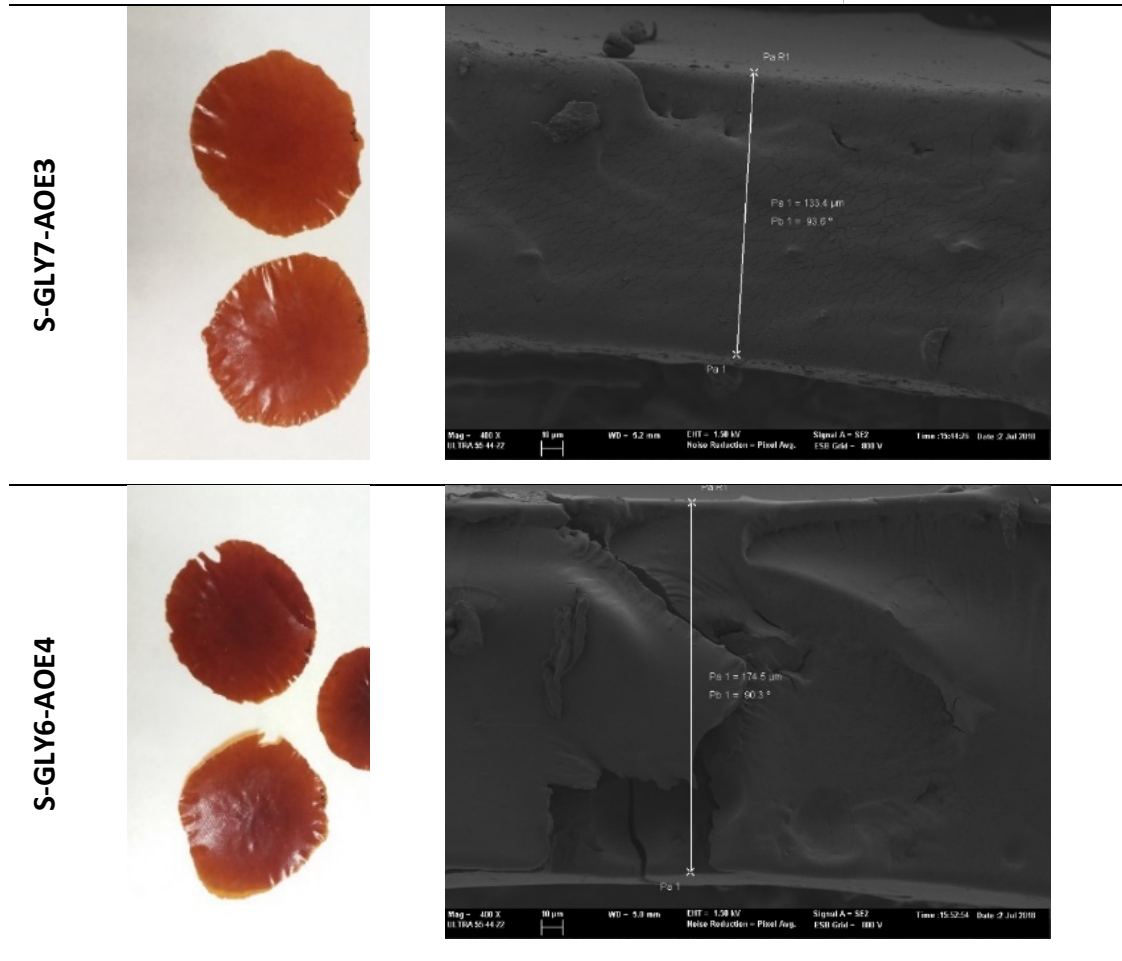


Figura 3. Apariencia visual y microestructura de la sección transversal de los films obtenidos mediante FESEM a una magnificación de x400.

3.3. Espesor y contenido en humedad.

En la Tabla 2 se muestran los valores del espesor y contenido de humedad de las diferentes formulaciones,

Aunque hay diferencias significativas, el espesor de las muestras varió estrechamente en el rango de 0,19 a 0,24 micras, independientemente del contenido en humedad de los films.

Respecto a la humedad, se encontraron diferencias significativas entre las muestras. En general, el aumento en el contenido en extracto de la paja de arroz dio lugar a contenido en humedad significativamente mayores ($p < 0.05$), debido a su carácter hidrofílico.

Tabla 2. Espesor de las muestras y contenido en humedad de las formulaciones equilibradas al 53% de HR y 25°C. Valores medios y desviación estándar.

Nomenclatura Espesor (mm) X_w (g/100g)

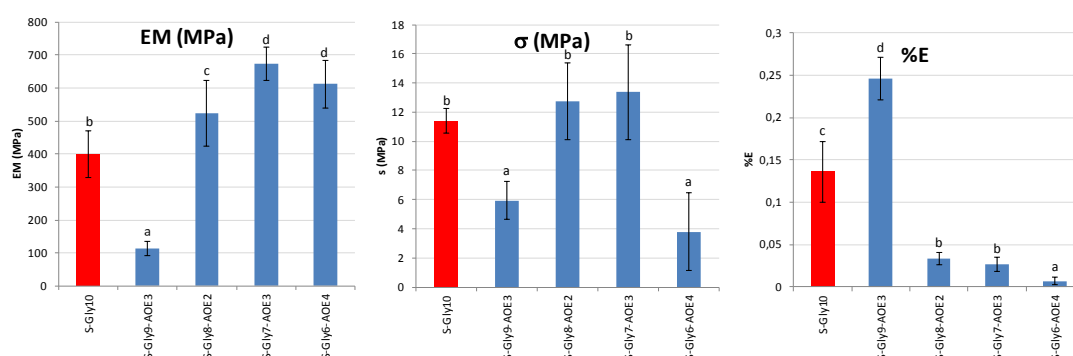
S-GLY10	0,21±0,02 ^a	7,17±0,03 ^a
S-GLY9-AOE3	0,19±0,02 ^a	9,79±0,05 ^d
S-GLY8-AOE2	0,208±0,019 ^b	8,7±0,5 ^c
S-GLY7-AOE3	0,223±0,018 ^c	7,92±0,18 ^b
S-GLY6-AOE4	0,24±0,02 ^d	7,21±0,16 ^a

^{abcd}Letras diferentes en la misma columna implica una diferencia significativa entre las formulaciones ($p < 0.05$).

3.4. Propiedades mecánicas.

En la Figura 4 se muestran los resultados que se obtuvieron en el análisis experimental para la resistencia a la fractura (TS), extensibilidad (%E) y módulo de elasticidad (EM) de los films elaborados con las diferentes formulaciones. Los resultados obtenidos en la muestra control (S-GLY10) fueron similares a los mostrados por Collazo (2013).

La adición de compuestos antioxidantes a los films afectó significativamente a las propiedades mecánicas de los films. Por un lado, cuando la cantidad de glicerol respecto a la de extracto fue elevada (S-GLY9-AOE3), se pudo observar el efecto plastificante del glicerol, observándose mayor extensibilidad y menor rigidez que la muestra control. Al aumentar el contenido del extracto en la formulación y disminuir la cantidad de glicerol, se observó un efecto antiplastificante por parte del extracto de la paja de arroz, ya que las muestras mostraron una menor extensibilidad y mayor rigidez que el control.



^{abcd}Letras diferentes implican diferencias significativas entre las formulaciones al 95%.

Figura 4. Valores del módulo de elasticidad (EM), tensión de fractura y porcentaje de elongación (%E) para los diferentes films. Valores medios y desviación estándar.

3.5. Propiedades ópticas

La luminosidad, tono y croma de los films, junto con las coordenadas cromáticas a^* y b^* , se muestra en la Tabla 3. Se puede observar que la adición de extracto antioxidante afectó de manera significativa a las coordenadas colorimétricas de los films obtenidos: a mayor adición de extracto de la paja de arroz, menor luminosidad, menor croma (C^*) y menor tono (h^*), es decir, los films se volvieron más oscuros, con coloraciones menos puras o saturadas y más pardo-rojizas. Estos resultados concuerdan con la apariencia visual observada en los films, tal y como se muestra en la Figura 3. Esto fue debido por la coloración inicial del extracto antioxidante, rico en polifenoles y clorofilas y también, a las posibles reacciones de Maillard que se desarrollaron en el proceso de obtención de los films, los cuales fueron sometidos a elevadas temperaturas.

Tabla 3. Valores de los parámetros ópticos (a^* , b^* , Luminosidad (L^*), Tono (h^*) y Croma (C^*)). Valores promedio y desviación estándar.

Nomenclatura	a^*	b^*	L^*	h^*	C^*
S-GLY10	0,89±0,08 ^a	11,0±0,3 ^d	73,95±1,04 ^e	85,4±0,3 ^e	11,1±0,3 ^c
S-GLY9-AOE3	8,1±0,4 ^d	8,23±1,03 ^c	30,1±0,7 ^c	45±2 ^c	11,523±1,012 ^c
S-GLY8-AOE2	9,1±0,4 ^e	10,8±1,4 ^d	31,905±1,013 ^d	50±2 ^d	14,2±1,3 ^d
S-GLY7-AOE3	1,4±0,6 ^c	4,6±0,9 ^b	28,1±0,4 ^b	36±2 ^b	7,633±1,011 ^b
S-GLY6-AOE4	4,4±0,8 ^b	2,9±0,7 ^a	26,5±0,6 ^a	33±2 ^a	5,30±1,08 ^a

^{abcde}Letras diferentes en la misma columna implican diferencias significativas entre las formulaciones ($p < 0.05$).

3.6. Propiedades barrera al vapor de agua y al oxígeno

En la Tabla 4 se muestran los valores de permeabilidad al vapor del agua y al oxígeno, ambos valores muy relevantes para la aplicación de los films como material de envasado de alimentos.

La permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno de los films se vieron afectadas ($p < 0.05$) por el efecto plastificante del glicerol y por el contenido en extracto, que a su vez determinaron en contenido en humedad final de los films. En general, los valores de PVW aumentaron significativamente en los films con mayor contenido en glicerol y extracto, en coherencia con su mayor contenido en humedad.

Por otro lado, la adición de extracto antioxidante parece limitar el transporte de las moléculas de oxígeno a través del film, ya que los films con mayor cantidad de extracto, presentaron los valores significativamente más bajos de OP, siendo la muestra S-GLY6-AOE4 la de menor permeabilidad al oxígeno. Esto se puede explicar teniendo en cuenta el efecto de bloqueo del oxígeno por parte de compuestos antioxidantes, tal y como ha sido observado por otros autores (Talón, 2018; Bonilla et al., 2013).

Tabla 4. Valores de permeabilidad al vapor de agua (WVP) y al oxígeno (OP) de las diferentes formulaciones. Valores promedio y desviación estándar.

Nomenclatura	WVPx10 ⁷ (g·mm/kPa·h·m ²)	OP (cm ³ /m s Pa)
S-GLY10	7,6±0,9 ^a	6,4±0,6 ^c
S-GLY9-AOE3	12,1±1,2 ^c	6,6±0,1 ^c
S-GLY8-AOE2	9,8±0,4 ^b	1,8±0,4 ^b
S-GLY7-AOE3	9,25±0,19 ^{ab}	1,4±0,3 ^{ab}
S-GLY6-AOE4	10,6±0,7 ^{bc}	0,22±0,03 ^a

^{abc} Letras diferentes en la misma columna implican diferencias significativas entre las formulaciones ($p < 0.05$).

3.7. Propiedades antioxidantes

3.7.1. Contenido en fenoles totales

En la Tabla 5 podemos observar el contenido en fenoles totales del extracto antioxidante liofilizado y de los pellets formados con las diferentes formulaciones previamente a ser convertidos en films por compresión, expresado en equivalentes de ácido gálico y realizado mediante el método de Folin-Ciocalteu. Como se puede observar de los valores obtenidos en el extracto de paja liofilizado, el extracto acuoso de paja de arroz es una fuente de antioxidantes, que puede ser potencialmente utilizado para la elaboración de films activos. Estos valores fueron muy superiores a los fenoles totales encontrados por ejemplo, en extractos de residuos de la uva mostrados por Ruales-Salcedo et al., (2017) y similares a los encontrados por Marcelo-Díaz et al., (2017), en extractos de residuos de café gastados extraídos con etanol y agua. Por otro lado, el contenido en fenoles totales de las muestras aumentó, como era esperado, en función del contenido total de extracto antioxidante que se adicionó a las muestras.

Tabla 5. Contenido en fenoles totales, expresado en mg equivalentes de ácido gálico, de los pellets con los que se fabricaron los films y del extracto antioxidante liofilizado. Valores promedio y desviación estándar.

Nomenclatura	mg EAG/g producto
AOE (Freeze dried)	1574±58 ^d
S-GLY9-AOE3 Powder	201±16 ^{ab}
S-GLY8-AOE2 Powder	172±11 ^a
S-GLY7-AOE3 Powder	260±57 ^{bc}
S-GLY6-AOE4 Powder	313±10 ^c

^{abcd} Letras diferentes en la misma columna implica una diferencia significativa entre las formulaciones ($p < 0.05$).

3.7.2. Capacidad antioxidante

En la Tabla 6 podemos observar los valores del parámetro EC50 para las diferentes formulaciones, donde un menor valor implica una mayor actividad antioxidante. Se puede observar que la capacidad antioxidante de los films varió coherentemente con el contenido en fenoles de las mismas. Así, las muestras con mayor cantidad de antioxidantes presentaron el menor valor de EC50, es decir, la mayor actividad antioxidante. De esta manera, los mejores valores de capacidad antioxidante los presentó la muestra S-GLY6-AOE4, mostrando diferencias significativas con la muestra con menor cantidad de extracto (AOE2).

Tabla 6. Valores el parámetro EC50 de los films. Valores promedio y desviación estándar.

Nomenclatura	EC50 (mg sample/mg DPPH)
S-GLY9-AOE3	107±37 ^{ab}
S-GLY8-AOE2	119±14 ^b
S-GLY7-AOE3	105±5 ^{ab}
S-GLY6-AOE4	71±4 ^a

^{ab}Letras diferentes en la misma columna implica una diferencia significativa entre las formulaciones ($p < 0.05$).

4. Conclusiones

- La adición de compuestos antioxidantes procedentes de la paja de arroz a los films provocó cambios significativos en sus propiedades físicas y funcionales.
- Los films con extracto acuoso de la paja del arroz se volvieron más oscuros y rojizos, aumentando la opacidad de los films conforme se aumentaba el contenido de extracto acuoso de paja de arroz.
- Respecto a las propiedades mecánicas de los films, conforme se aumentaba el extracto acuoso de la paja de arroz los films se volvieron más rígidos y menos deformables.
- Las propiedades barrera de los film se vieron afectadas por la cantidad de plastificante, humedad y extracto acuoso antioxidante. En general, el mayor contenido en extracto dio lugar a films con mejores propiedades barrera al oxígeno.
- La paja de arroz presentó un contenido en fenoles totales notable, que permitió dotar a los films que incorporaron los extractos de la paja de arroz con una actividad antioxidante significativa. Esta capacidad antioxidante aumentó al aumentar la cantidad de extracto en los films.
- Se puede concluir que la inclusión de extractos acuosos de la paja de arroz a films de almidón podría contribuir al desarrollo de envases antioxidantes, dando un valor añadido a este residuo agrícola y reduciendo así el problema de su acumulación en el campo. Investigaciones futuras se centraran en evaluar la efectividad antioxidante de este envase en alimentos reales.

5. Bibliografía

- Altayan, M. M., Al Darouich, T., & Karabet, F. (2017). On the Plasticization Process of Potato Starch: Preparation and Characterization. *Food Biophysics*, 12(4), 397-403.
- Ashwar, B. A., Shah, A., Gani, A., Shah, U., Gani, A., Wani, I. A., ... & MASOODI, F. A. (2015). Rice starch active packaging films loaded with antioxidants—development and characterization. *Starch-Stärke*, 67(3-4), 294-302.
- Binod, P., Sindhu, R., Singhanian, R. R., Vikram, S., Devi, L., Nagalakshmi, S., ... & Pandey, A. (2010). Bioethanol production from rice straw: an overview. *Bioresource technology*, 101(13), 4767-4774.
- Blanot Goossens, V. (2014). Desarrollo de formulaciones envase poli (ácido láctico) (PLA) con actividad antimicrobiana para el uso en envasado activo en aplicaciones alimentarias.
- Bonilla, J., Talón, E., Atarés, L., Vargas, M., & Chiralt, A. (2013). Effect of the incorporation of antioxidants on physicochemical and antioxidant properties of wheat starch-chitosan films. *Journal of Food Engineering*, 118(3), 271-278.
- Cárdenas Estela, J. (2016). Films biodegradables activos de almidón-gelatina. Efecto de la oxidación del almidón.
- Collazo Bigliardi, S. (2013). Films biodegradables a base de almidón de maíz y policaprolactona: efecto del ácido cítrico como agente de entrecruzamiento.
- European Bioplastics (2012). Renewable resources for the production of bioplastics: Impact on agriculture – status and outlook, http://en.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2011/04/fs/Renewable_resources_eng.pdf
- Gómez-Estaca, J., López-de-Dicastillo, C., Hernández-Muñoz, P., Catalá, R., & Gavara, R. (2014). Advances in antioxidant active food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 35(1), 42-51.aa
- Jin, S., & Chen, H. (2007). Near-infrared analysis of the chemical composition of rice straw. *Industrial Crops and Products*, 26(2), 207-211.
- Karimi, E., Mehrabanjoubani, P., Keshavarzian, M., Oskoueian, E., Jaafar, H. Z., & Abdolzadeh, A. (2014). Identification and quantification of phenolic and flavonoid components in straw and seed husk of some rice varieties (*Oryza sativa* L.) and their antioxidant properties. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 94(11), 2324-2330.
- López Yúbero, J.M. (2016). Films biodegradables activos de poli[(3-hidroxi-butirato)-co-(3-hidroxi-valerato)] y carvacrol o aceite esencial de orégano para el envasado de alimentos.
- Marcelo-Díaz, R., Luján-Gonzales, V., Ramirez, L., Olano, M., Vargas, A., Rojas, M. L., & Linares, G. (2017). Fenólicos a partir de residuos de café: Optimización del proceso de extracción. *Revista de Investigaciones Altoandinas*, 19(4), 405-410.
- Ribó, M., Albiach, R., Pomares, F., & Canet, R. (2017). Alternativas de gestión de la paja de arroz en la Albufera de Valencia.
- Ruales-Salcedo, A. V., Rojas-González, A. F., & Cardona-Alzate, C. A. (2017). Obtención de compuestos fenólicos a partir de residuos de uva isabella (*Vitis labrusca*). *Bioteología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 15(spe2), 72-79.
- Sánchez-González, L., Arab-Tehrany, E., Cháfer, M., González-Martínez, C., & Chiralt, A. (2015). Active edible and biodegradable starch films. *Polysaccharides: Bioactivity and Biotechnology*, 717-734.
- Sikorska, W., Musioł, M., Adamus, G., Kowalczyk, M., Rydz, J., Sobota M. (2013). Systemic approach for sustainable production for bioplastics. *Future of Bioplastics Conference, Warsaw October 2013*. http://www.plastice.org/fileadmin/files/Future_of_Bioplastics.pdf
- Talón Argente, E. (2018). Incorporation of active components in biopolymer-based films for food use (Doctoral dissertation).
- Yildirim, S., Röcker, B., Pettersen, M. K., Nilsen-Nygaard, J., Ayhan, Z., Rutkaite, R., ... & Coma, V. (2018). Active packaging applications for food. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 17(1), 165-199.