



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Escuela Técnica Superior
de Ingeniería Agronómica
y del Medio Natural

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica y del Medio Natural

**REVALORIZACIÓN DEL RESIDUO DE
HORCHATA PARA DESARROLLAR
FILMS BIODEGRADABLES A BASE DE
ALMIDÓN**

TRABAJO FINAL DE GRADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS ALIMENTOS

ALUMNA: NATALIA SANTACREU MOLERO

TUTORA: CHELO GONZÁLEZ MARTÍNEZ

Curso académico: 2020-21

Valencia, septiembre de 2021

REVALORIZACIÓN DEL RESIDUO DE HORCHATA PARA DESARROLLAR FILMS BIODEGRADABLES A BASE DE ALMIDÓN

RESUMEN

En línea con las recientes investigaciones en el aprovechamiento de subproductos vegetales enfocadas hacia la economía circular, en el presente trabajo se desarrollaron films a base de almidón de maíz y glicerol conteniendo 0 (control), 40, 50 y 60% de residuo de chufa obtenido tras la producción de la “horchata”, junto con otra formulación con el 50% de dicho subproducto pregelatinizado (50:50G). De cada film, se caracterizó su humedad, espesor, permeabilidad al vapor de agua, propiedades mecánicas y ópticas, solubilidad y capacidad de termosellado. Los resultados mostraron que es posible sustituir hasta un 60% de almidón por residuo de horchata para la obtención de films, aunque dicha sustitución empeoró las propiedades fisicoquímicas de los films de almidón, que se volvieron mecánicamente menos resistentes y deformables, con menor capacidad de barrera al vapor de agua, mayor opacidad, aunque con menor brillo y solubilidad en agua. De todos los films estudiados, el que presentó mejores características fue el 50:50G, donde el residuo se había sometido al proceso de pregelatinización previo a su incorporación. Este pre-tratamiento permitió una mejor compatibilización entre los componentes del residuo y el almidón, al mejorar la falta de adhesión entre la matriz hidrofílica y las fibras hidrofóbicas, aumentando así su resistencia mecánica.

Palabras clave: termoprocesado, pregelatinización, tensión de fractura, módulo de elasticidad, solubilidad, color, termosellabilidad.

REVALORIZACION OF HORCHATA BY-PRODUCTS TO DEVELOP BIODEGRADABLES FILMS BASED ON STARCH

ABSTRACT

In line with the recent research on the use of vegetable by-products focused on the circular economy, in the present study, films based on corn starch and glycerol were developed containing 0 (control), 40, 50 and 60% from tigernut by-product obtained after the production of “horchata” and a formulation containing 50% of this pregelatinized by-product (50:50G). The water content, thickness, water vapour permeability, mechanical and optical properties, solubility and heat-sealing capacity were characterized for each film. The results showed that it is possible to substitute up to 60% of starch by the “horchata” residue to obtain starch-based films, although this substitution worsened the physicochemical properties of the films, which became mechanically less resistant and stretchable, with less water vapour barrier capacity, greater opacity and less gloss and solubility. Among all the films studied, the one that exhibited the optimal characteristics was 50:50G, where the by-product underwent a pregelatinization process prior to its incorporation. This pre-treatment gave rise to a better compatibilization between the by-product components and the starch by reducing the lack of adhesion between the hydrophilic matrix and the hydrophobic fibres, hence increasing their mechanical resistance.

Key words: thermoprocessing, pregelatinization, tensile strength, elastic modulus, solubility, colour, heat sealability.

Alumna: Dña. Natalia Santacreu Molero

Tutor académico: Prof. Dña. Chelo González Martínez

Valencia, julio de 2021

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quisiera agradecer a mis padres por haber sido un pilar imprescindible en mi vida, por haberme apoyado en todo de forma incondicional y por haberme dicho siempre que escoja el camino que me haga más feliz, y aquí estoy. Les estaré eternamente agradecida.

También estoy infinitamente agradecida a mi tutora por haberme tratado siempre tan bien, ser tan atenta y comprometida, por haberme guiado en este camino y por hacer que lo haya disfrutado tanto.

Finalmente, quisiera también agradecer a la técnico de laboratorio que siempre estuvo dispuesta a ayudarme de forma tan amable.

Sin todos vosotros esto no habría sido posible.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. NECESIDAD DE PRODUCCIÓN DE ENVASES SOSTENIBLES: BIOECONOMÍA	1
1.2. USO DE RESIDUOS VEGETALES PARA LA PRODUCCIÓN DE ENVASES 4	
1.3. RESIDUOS OBTENIDOS DE LA PRODUCCIÓN DE HORCHATA: USO ACTUAL Y COMPOSICIÓN	5
1.4. COMPOSICIÓN DEL RESIDUO DE HORCHATA Y CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS	7
2. OBJETIVOS	8
3. MATERIALES Y MÉTODOS	8
3.1. MATERIALES	8
3.2. PREPARACIÓN DE LAS FORMULACIONES	9
3.3. OBTENCIÓN DE PELLETS Y ACONDICIONAMIENTO	10
3.4. OBTENCIÓN DE LOS FILMS TERMO PROCESADOS Y SU ACONDICIONAMIENTO	10
3.4.1. Condiciones de termoprensado	10
3.4.2. Preparación del termoprocesado	11
3.5. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS FILMS	12
3.5.1. Humedad y espesor de los films	12
3.5.2. Propiedades mecánicas	13
3.5.3. Propiedades ópticas	15
3.5.4. Permeabilidad al vapor de agua	16
3.6.5. Termosellado	18
3.6.6. Solubilidad	18
3.7. ANÁLISIS ESTADÍSTICO	18
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	19
4.1. HUMEDAD Y ESPESOR	19
4.2. PROPIEDADES MECÁNICAS	20
4.3. PROPIEDADES ÓPTICAS	21
4.4. PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA	23
4.5. TERMOSELLADO	23
4.6. SOLUBILIDAD	23
5. CONCLUSIONES	24
6. BIBLIOGRAFÍA	25
ANEXOS	30
I.2. Humedad del residuo de chufa	30
I.3. Trituración y estabilización de los pellets	30
I.4. Formulaciones 70:30 y 80:20	30

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de flujo de la obtención de los residuos de la elaboración de la horchata y sus posibles usos	6
Figura 2. Condiciones de termoprocesado en la prensa.	11
Figura 3. Orden de colocación de las placas y las láminas de teflón en la prensa.	11
Figura 4. Preparación de la muestra para el termoprocesado.	12
Figura 5. Medida de espesor de los films con el micrómetro digital	12
Figura 6. Recorte de las tiras de films para realizar el ensayo de mecánicas.	13
Figura 7. Izquierda: analizador de textura; derecha: punto de ruptura del film en el ensayo de mecánicas.	13
Figura 8. Medición del color de los films.	15
Figura 9. Medida del espesor de los círculos de film para el ensayo de permeabilidad.	16
Figura 10. Disposición de las cápsulas de permeabilidad.	17
Figura 11. Colocación de las cápsulas para el ensayo de permeabilidad.	17
Figura 12. Curva típica de esfuerzo-deformación en el punto de rotura de las formulaciones 50:50 y 50:50G.	21

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Trabajos de investigación donde se incorporan residuos vegetales a films biodegradables.	5
Tabla 2. Composición de la chufa y del residuo de obtención de horchata según diversos autores	7
Tabla 3. Proporciones de mezcla de todas las formulaciones	9
Tabla 4. Valores medios y desviación estándar del contenido en humedad, espesor y permeabilidad al vapor de agua (WVP) de los films.	19
Tabla 5. Esfuerzo (σ MPa), deformación ($\epsilon\%$) y módulo de elasticidad de los films. ...	20
Tabla 6. Valores medios y desviación estándar de luminosidad (L^*), tono (h), croma (C^*), transmitancia (T_i) a 450nm, brillo y diferencia de color (ΔE) para cada film	22
Tabla 7. Valores medios y desviación estándar de los valores de solubilidad para cada formulación expresados en gramos de film soluble por cada 100 gramos de film seco. ...	24

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. Cálculo de la humedad en porcentaje.	12
Ecuación 2. Cálculo del esfuerzo en megapascuales.	14
Ecuación 3. Cálculo del módulo de Hencky	14
Ecuación 4. Cálculo de la velocidad de transmisión del vapor de agua a través del film.	17

1. INTRODUCCIÓN

1.1. NECESIDAD DE PRODUCCIÓN DE ENVASES SOSTENIBLES: BIOECONOMÍA

Los envases de alimentos son un elemento crucial para lograr un consumo sostenible de los mismos, pues son los responsables de conservar su calidad. Es cierto que, aunque a priori los envases ayuden a extender la vida útil de los alimentos y, consecuentemente, a reducir su desperdicio, el coste medioambiental que suponen no es sostenible. Esto es debido a que la gran mayoría de envases alimentarios hoy en día son obtenidos a partir del petróleo, lo cual resulta preocupante por dos motivos principalmente: el petróleo no es una fuente renovable, y su acumulación y persistencia en la naturaleza. Por estos dos motivos, junto con el hecho de que tienen un uso muy corto y exclusivo, no resulta una práctica sostenible.

Por otro lado, los datos de desperdicio de comida llegan a tener un gran impacto medioambiental ya que en Europa se desechan unas 100 millones de toneladas de comida cada año, equivaliendo a una huella de carbono de 495 millones de toneladas de CO₂, y se espera que ascienda a 200 millones de toneladas en 2050 (FAO, 2015; Hall et al., 2009). A su vez, necesitaremos un 50% más de suministro de comida globalmente, por lo que es una advertencia de la necesidad de un cambio. No obstante, se predice que en 2050 se podría alcanzar un 50% de reducción en el desperdicio de comida producida y no consumida con innovaciones de envases alimentarios. De forma cuantificada, esta reducción supondría una disminución de 250 millones de toneladas de CO₂, 18 km³ de agua y 100 millones de hectáreas de tierra recuperada. (FAO, 2013).

La producción de plástico a escala mundial es cada vez mayor, y por ello este tema ha ido adquiriendo cada vez más importancia y creando más inquietud. En 2016, la producción de plástico a escala mundial alcanzó las 335 millones de toneladas, de las cuales se calcula que el 40% terminan en la tierra y el 32% se filtra hasta los océanos llegando en forma de nanopartículas que son capaces de entrar en los organismos vivos (European Commission's Directorate-General Environment, 2011). De hecho, se prevé que, si no se adopta ningún cambio, en 2050 podría haber más plástico que peces en el océano si se continúa con el índice de producción actual. También, en 2050 se espera que la producción de envases de plástico en Europa pase de 23 millones de toneladas a 92, representando la industria del

plástico el 20% del consumo total del petróleo (MacArthur et al., 2016). Se calcula que, si uno de cada dos envases alimentarios se fabricaran a partir de materiales biodegradables, se podría llegar a reducir hasta un 50% los desechos de envases, lo cual equivale a 46 millones de toneladas de plástico menos (Guillard et al., 2018).

Se predijo que del año 2000 a 2010 habría un importante incremento de la producción y aceptación de los envases “bio”, pero ha resultado ser una predicción demasiado optimista. Si bien es cierto que en Europa se publicaron más de 15.000 artículos científicos hasta 2015 con nuevas tecnologías para estos tipos de envases, casi nunca llegaron al mercado. Las principales razones fueron que la industria alimentaria y los consumidores aún se resisten a estos cambios, así como los consumidores hacia tecnologías desconocidas, la mayoría de las implementaciones conllevan altos costes y finalmente, la falta de regulación en estas nuevas tecnologías por la baja competitividad que existe. Cabe destacar que casi el 50% de los expertos en industrias y envases alimentarios, al igual que los consumidores, desconocen la mayoría de las nuevas tecnologías, por lo que se debería hacer hincapié en la correcta comunicación hacia éstos, incluyendo que sea fácilmente comprensible por el usuario al que se destina (Monborren, 2015; Brody, 2004; Aday y Yener, 2015).

Es cierto que actualmente existen plásticos biodegradables, pero poseen una variedad de inconvenientes como, por ejemplo, el requerimiento de condiciones especiales para su degradación. Por ejemplo, el PLA solamente se puede compostar a nivel industrial, lo cual puede acabar dificultando las gestiones de los residuos (Davis y Song, 2006; Emadian et al., 2017). Otros, como los que se desarrollan a partir de maíz o de caña de azúcar, compiten con el uso alimentario y las tierras cultivables, otra desventaja adicional frente, por ejemplo, al uso de residuos agrícolas (Endah, 2018).

Hoy en día las líneas de investigación de envases para alimentos están enfocadas principalmente en que sean capaces tanto de conservar la calidad del alimento teniendo en cuenta los posibles problemas de seguridad alimentaria, como de evitar la acumulación plásticos en el medio ambiente. La producción de envases alimentarios biodegradables desarrollados a partir de desechos agroalimentarios parece ser el enfoque más interesante con el fin de abarcar los puntos anteriores. Así mismo, la industria alimentaria se desvincularía del uso limitado del petróleo. Abordando estos retos, se conseguiría producir dentro del modelo de “economía circular”.

En resumen, el modelo de envase alimentario que se persigue es aquel que, por una parte, proteja al alimento con el fin de que sea seguro y se reduzcan los desperdicios de comida y, por otra, evite el uso de recursos no renovables y que no se acumulen en el medio ambiente (Guillard et al., 2018).

También es importante destacar la importancia de este estudio en relación con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS, o SDG por sus siglas en inglés) marcados en 2015 por las Naciones Unidas a nivel mundial. Con éstos, aceptados política y científicamente, se pretende crear un futuro que sea próspero, seguro y sostenible en el planeta (Morton et al., 2017). Más específicamente, este estudio contribuiría al cumplimiento de un total de 8 de los 17 ODS, ya sea de forma más o menos directa ya que estos objetivos están interconectados entre sí y no se deben tratar como independientes (Bennich et al., 2020). En primer lugar, ayudaría a alcanzar el número 2 “Hambre cero” pues al tratarse de un material que contenga alimentos con el fin de conservarlos, se desecharán menos, lo cual contribuye a que haya alimentos para todos; relacionado con éste también participaría en el número 3 “Salud y bienestar”, pues la función más importante de un envase alimentario es conservar el alimento dentro de unos límites microbiológicos seguros. En el caso de desarrollar envases biodegradables a partir de residuos de la horchata, como en el presente trabajo, también estaría involucrado en el número 8 “Trabajo decente y crecimiento económico” ya que, al tratarse de un cultivo regional, se fomentaría la economía en este área y además se crearía un mercado que antes no existía pues este residuo simplemente se usaba como parte de la alimentación de animales, como compostaje o en ocasiones como combustible (Sánchez-Zapata et al., 2009). De igual forma, el número 9 “Industria, innovación e infraestructura” se vería apoyado por este estudio porque el desarrollo de este tipo de films formaría parte de la innovación alimentaria. También formaría parte del número 12 “Producción y consumo responsable”, ya que este tipo de envases incentivan el consumo sostenible y comprometido con el medio ambiente, y por ello mismo se incluiría el número 13 “Acción por el clima”. En esta línea, el número 14 “Vida submarina”, aunque sea de forma más indirecta, también se vería incluido en esta lista pues el uso de envases biodegradables y basados en la economía circular contribuirán a una menor acumulación de plásticos en el océano; por último, al número 15 “Vida de ecosistemas terrestres”, ya que la acumulación de plásticos no biodegradables también se da en medio terrestre.

1.2. USO DE RESIDUOS VEGETALES PARA LA PRODUCCIÓN DE ENVASES

Los residuos vegetales pueden ser definidos como materias generadas en las actividades de producción y consumo que no ha alcanzado ningún valor económico debido a la falta de tecnología adecuada para su aprovechamiento o a la inexistencia de un mercado para los productos que se recuperan (Costa et al. 1991). El abandono de residuos suele estar sancionada y puede llevar a provocar problemas de enfermedades y plagas, así como putrefacciones que general mal olor y contaminan los acuíferos (Parra, 2004).

La práctica de revalorización de residuos está cobrando cada vez más importancia y se están desarrollando empresas y modelos de negocio alrededor de esta oportunidad. El uso de subproductos vegetales como parte de envases alimentarios son una gran alternativa a su revalorización, a la vez que contribuiría a paliar los problemas que generan. Estos residuos contienen polisacáridos, carbohidratos, fibras o moléculas bioactivas como ácidos fenólicos o carotenoides que pueden ser de interés a la industria del envasado. Además, dada la actual preocupación por el impacto ambiental, junto con la gran cantidad de residuos vegetales que se producen, éstos se están teniendo cada vez más interés para conseguir envases sostenibles (Dilucia et al., 2020). Debido a esta creciente preocupación, en los últimos años se han desarrollado numerosos estudios enfocados a la utilización de estos subproductos agrícolas.

La Tabla 1 recoge estudios donde se ha incorporado residuos vegetales a films. Como se puede observar, los residuos son muy diversos, desde residuos secos a extractos acuosos o alcohólicos obtenidos a partir de los residuos secos, incorporando cantidades de hasta un 90% en peso. En la mayoría de los casos, los residuos se utilizaron para reforzar las propiedades mecánicas de los films o para aportan actividad antioxidante, entre otras.

Por otro lado, Ecoembes, en el proyecto TheCircularLab, ha desarrollado junto con AINIA un envase biodegradable a partir de PHBV y residuos de patatas y zanahoria (ECOEMBES, 2018).

Hasta el momento no se ha encontrado estudios donde se incorpore el residuo de la obtención de la horchata en la elaboración de envases biodegradables.

Tabla 1. Trabajos de investigación donde se incorporan residuos vegetales a films biodegradables.

Subproducto vegetal	Film	Cantidades	Principales resultados	Bibliografía
Piel de banana (<i>Musa spp.</i>)	Quitosano	4, 8 y 12%	Reforzar la capacidad antimicrobiana y antioxidante	Zhang et al., 2019
Extracto piel de <i>Opuntia ficus-indica</i>	Mucílago extraído	4%	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Buena solubilidad en agua ▪ Propiedades espumantes y emulsificadoras ▪ Estabilidad térmica 	Gheribi et al., 2019
Nueces pecán (<i>Carya illinoensis</i>),	Almidón	-	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Menor solubilidad de los films ▪ Aumento de los compuestos fenólicos ▪ Aumento del bloqueo de la radiación UV 	Leon-Bejarano et al., 2020
Bagazo de yuca	Almidón	90%	Films mucho más resistentes	Matsui et al., 2014
Extracto de cáscara de pipas	Almidón	1-6%	Incremento de la actividad antioxidante	Menzel et al., (2019)
Cáscara de arroz	Almidón	10%	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Aumento rigidez films ▪ Mayor retención agua ▪ Menor propiedades barrera 	Cano et al., (2014)

1.3. RESIDUOS OBTENIDOS DE LA PRODUCCIÓN DE HORCHATA: USO ACTUAL Y COMPOSICIÓN

La horchata es una bebida tradicional de la Comunidad Valenciana, en España, elaborada a partir de los tubérculos de *Cyperus esculentus* L. var. *Sativus Boeck*, comúnmente conocida como chufa, con una superficie cultivada en torno a las 6500 Hanegadas (1 ha = 831 m²) (Roselló, 2019).

La Figura 1 muestra de forma esquemática el proceso de producción de horchata, donde se aprecia la aparición de un residuo que supone en torno al 60% de la chufa inicial (Sánchez-Zapata et al., 2012) por lo que su revalorización sería particularmente beneficiosa de cara a una bioeconomía circular.

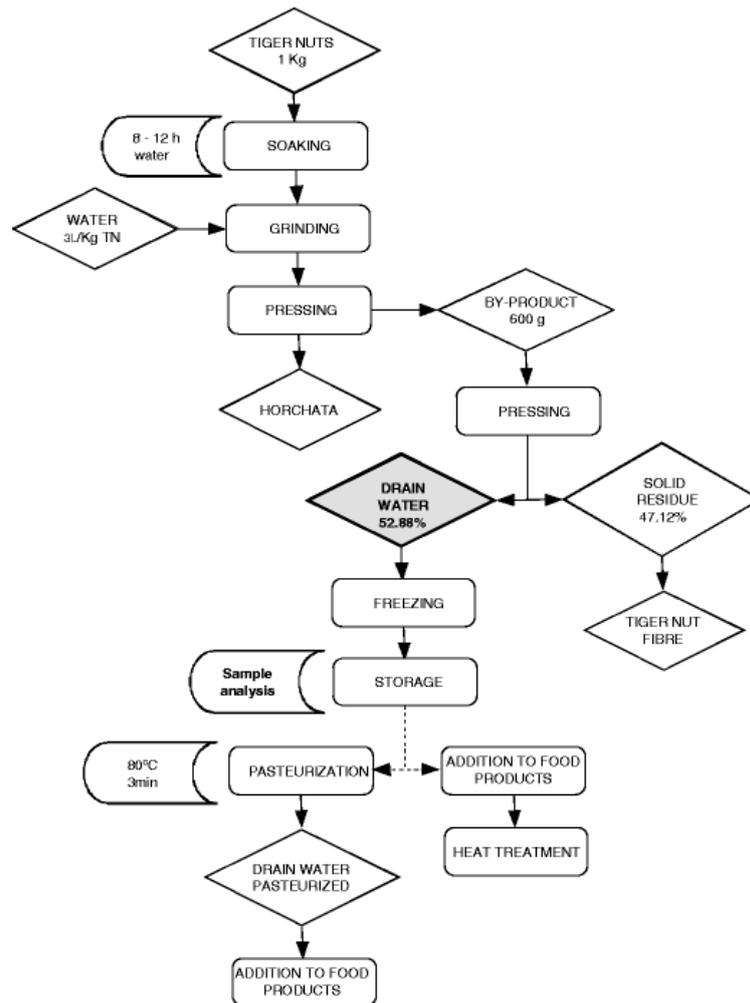


Figura 1. Diagrama de flujo de la obtención de los residuos de la elaboración de la horchata y sus posibles usos. Fuente: Sánchez-Zapata et al. (2012).

Actualmente, estos residuos se destinan a alimentación animal, cebo para peces, combustión o compostaje (Sánchez-Zapata et al., 2009). También se han encontrado trabajos donde se incorpora este residuo para la formulación de nuevos productos, aprovechando su alto contenido en fibra. Así, Muñoz (2013) llevó a cabo un estudio con resultados muy favorables de la incorporación de la fibra del subproducto de la chufa en hamburguesas de carne de cerdo, aumentando así su contenido en fibra y, por lo tanto, su nivel nutricional. Además, Lucas (2018) estudió el efecto de la incorporación de este subproducto al procesado del pan, resultando en una sustitución parcial exitosa de la harina de trigo por harina de residuo de chufa. Lucas (2017) también estudió sustituir parcialmente la harina de trigo por harina de este subproducto a un alimento, en este caso a las bases de pizzas pre-horneadas y congeladas, concluyendo que las pizzas elaboradas de esta forma eran muy aceptables si se acompañan de salsas con algún tipo de grasa como la nata.

1.4. COMPOSICIÓN DEL RESIDUO DE HORCHATA Y CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS

La Tabla 2 muestra la composición de la chufa y del residuo obtenido tras la producción de horchata. Como se puede observar, la chufa contiene un alto nivel de carbohidratos como otros tubérculos, especialmente en almidón (Roselló, 2019) y posee un alto valor de fibra dietética (59,71g/100g), donde predomina la fibra insoluble (99.8%). Además, también presenta minerales como potasio, fósforo o calcio, y vitaminas E y C. (Lucas, A., 2018). De igual forma, el residuo sólido posee numerosas propiedades beneficiosas como su alta proporción de fibra dietética, antioxidantes, moléculas bioactivas. También presenta almidón procedente de la chufa y propiedades tecnológicas favorables como la retención de agua o aceite y su capacidad emulsionante. Estas propiedades las caracterizó (Sánchez-Zapata et al., 2009), siendo la retención de agua de 8,01 g/g y la de aceite de 6,92 g/g, y su capacidad emulsionante de 70,33 mL/100mL. Por todo ello, ha conseguido despertar un interés cada vez mayor en el campo de investigación (Roselló, 2019).

Según Alava (2018), el residuo sólido posee dos tipos de tejidos fibrosos: el primero (tamaño >800µm) de color marrón está constituido por el peridermo y la corteza del tubérculo; y el segundo (tamaño <800µm), más blanquecino, lo componen tejidos internos del tubérculo siendo más algodonoso. La composición de cada tipo de residuo se recoge en la Tabla 2.

Tabla 2. *Composición de la chufa y del residuo de obtención de horchata según diversos autores*

Nutriente	Porcentaje (%)				
	T* ¹ (Alava, 2018)	W* ¹ (Alava, 2018)	Residuo (Garrido, 2021)	Residuo (Alava et al., 2019)	Chufa (g/100g m.s.) (Roselló, 2019)
Proteína	1,9 ± 0,7	1,5 ± 0,7	2,42 ± 0,02	1,9 ± 0,7	6,5 - 12
Grasa	13,3 ± 0,1	11,8 ± 0,2	8,2 ± 0,7	9 ± 0,1	22 - 31
Agua	14,1 ± 0,4	14,2 ± 0,4	59 ± 0,6	14 ± 0,4	-
Ceniza	1,86 ± 0,1	1,5 ± 0,1	0,8 ± 0,3	1,8 ± 0,1	-
Almidón	-	-	-	-	25 - 40
Fibra dietética total	68,2 ± 0,4	71,1 ± 0,3	29 ± 2	69 ± 0,4	-

^{*1}T: subproducto fibroso marrón; W: subproducto fibroso blanco

Adicionalmente, el residuo presenta un remarcable contenido en fenoles totales, en torno a 16-50 mg GAE/100 g materia seca (Roselló-Soto et al., 2018; Garrido, 2021), principalmente formado por ácidos fenólicos y flavonoides, que le confieren una probada actividad antioxidante (Garrido, 2021).

2. OBJETIVOS

El objetivo general del presente trabajo es desarrollar films biodegradables a partir de almidón termoplástico que incorporen residuo de *Cyperus esculentus* generado tras la producción de la horchata con el fin de revalorizar el residuo agrícola y contribuir al desarrollo de una economía circular.

Como objetivos específicos para lograr lo establecido en el objetivo general, se plantea:

1. Formular films de almidón termoplástico con distintas proporciones de residuo de chufa
2. Analizar el efecto de la gelatinización previa del residuo sobre las propiedades del film.
3. Caracterizar fisicoquímicamente los films obtenidos en términos de propiedades mecánicas y barrera al vapor de agua, solubilidad, color y termosellabilidad.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. MATERIALES

Para la obtención de los films, como materia prima se empleó el residuo de la producción de horchata proporcionado por la Horchatería Rhin (Alboraya, Valencia, España), almidón de maíz de Roquette (lote R05PU, Benifaió, Valencia, España) y glicerol de Panreac Quimica SA (lote 0000958402, Castellar de Valles, Barcelona, España) como plastificante en distintas proporciones. El residuo obtenido de un mismo lote fue congelado a -18°C hasta su utilización.

3.2. PREPARACIÓN DE LAS FORMULACIONES

Para preparar las diferentes formulaciones, se mezcló el residuo de horchata, el almidón y el glicerol en las proporciones indicadas en la Tabla 3, siendo la cantidad de glicerol el 35% del peso del almidón de maíz añadido. Las cantidades se establecieron con el fin de preparar 50 gramos en total de cada una de las formulaciones.

Tabla 3. *Proporciones de mezcla de todas las formulaciones*

Formulación (ratio residuo: almidón)	Residuo (gramos)	Almidón (gramos)	Glicerol (gramos)
0:100	0	50	17,50
40:60	20	30	10,50
50:50	25	25	8,75
50:50G*	25	25	8,75
60:40	30	20	7,00

G*: residuo sometido a gelatinización

Como preparación del residuo de la producción de horchata, primero se introdujo en la estufa a secar a 60°C un mínimo de 2 días puesto que, al contener demasiada humedad, las pruebas previas realizadas con el residuo sin secar no fueron óptimas. Una vez seco, se trituró en la Thermomix a una velocidad x10 durante 4 minutos y medio. No obstante, para evitar el sobrecalentamiento del equipo, se realizó durante 3 intervalos de 1 minuto y medio cada uno, dejando un período de tiempo de 15 minutos entre cada ciclo. Estas pausas se aprovecharon para abrir la Thermomix y mezclar el contenido para asegurar que se triturara homogéneamente. Una vez seco y triturado, se procedió a preparar las formulaciones establecidas de la Tabla 3. Para que la mezcla se realizara lo más homogéneamente posible, se combinó en primer lugar el residuo con la cantidad correspondiente de almidón de maíz en un vaso de precipitados y se agitó hasta conseguir una mezcla uniforme. Finalmente, ésta se agregó a otro vaso de precipitados que contenía los gramos convenientes de glicerol y se volvió a agitar. Puesto que este plastificante es altamente viscoso, se consideró que ésta era la mejor opción para garantizar la máxima exactitud de las cantidades pesadas.

El residuo gelatinizado (G) de la formulación 50:50G, se introdujo primeramente en un baño a 95°C durante 30 minutos con el mismo volumen de residuo que de agua. Tras esta pregelatinización, se secó durante 4 días en la estufa a 60°C y se procedió como el resto de las formulaciones.

3.3. OBTENCIÓN DE PELLETS Y ACONDICIONAMIENTO

Para obtener los pellets, se hizo uso de dos rodillos mezcladores calefactores inicialmente programados a 160°C y 3 rpm (model LRM-M-100, Labtech Engineering, Samutprakarn 10280, Thailand). Una vez obtenidos, se procedió a triturarlos con el molino IKA (modelo M 20 S000, Alemania) durante 1 minuto. Dado que el motor del IKA se sobrecalienta, se preparó previamente un baño de agua fría que se recircula por el equipo. Para ello, se colocaron placas de hielo en el interior del baño, llegando a recircular el agua a 12°C aproximadamente. Una vez triturados, los pellets se acondicionaron a 25°C y 53% de humedad relativa en desecadores de vidrio con una solución saturada de sal de nitrato de magnesio ($Mg(NO_3)_2$) durante 10 días.

3.4. OBTENCIÓN DE LOS FILMS TERMOPROCESADOS Y SU ACONDICIONAMIENTO

Una vez transcurridos estos 10 días, los pellets triturados se encontraban acondicionados y preparados para su termoprocésado. Para ello, se hizo uso de la prensa de platos calientes (Labtech Engineering, Samutprakarn 10280, Thailand). Para la obtención de los films, se realizaron previamente una serie de pruebas, que permitieron optimizar las condiciones de procesado de los films (consultar en Anexo).

3.4.1. Condiciones de termoprensado

Tal y como se observa en la Figura 2, el termoprensado se llevó a cabo en la prensa de platos calientes a 150°C tanto en la placa superior como en la inferior durante todo el proceso. Este equipo se programó a una presión de 50 bares durante los 2 primeros minutos, y 120 bares durante los 6 minutos restantes, de forma que el tiempo total de termoprensado fue de 8 minutos. Finalmente, se programaron 3 minutos de enfriamiento, donde se recircula agua fría por el equipo y la temperatura de las placas desciende a unos 65°C, facilitando la extracción de éstas.



Figura 2. Condiciones de termoprocesado en la prensa.

3.4.2. Preparación del termoprocesado

Antes de introducir la muestra en la prensa, se recortaron tres rectángulos de lámina de teflón del tamaño de las dos placas metálicas que se introducirán en la prensa. A uno de esos rectángulos, se le recortó un círculo en el centro. Las láminas se dispusieron apiladas, en forma de sándwich donde la lámina central se colocó la recortada inicialmente. Sobre este círculo, se colocaron 4 g de pellet acondicionado ligeramente extendido, antes de terminar de formar el sándwich, tal y como muestran la Figura 3 y la Figura 4. En esta disposición, se introdujo en la prensa.

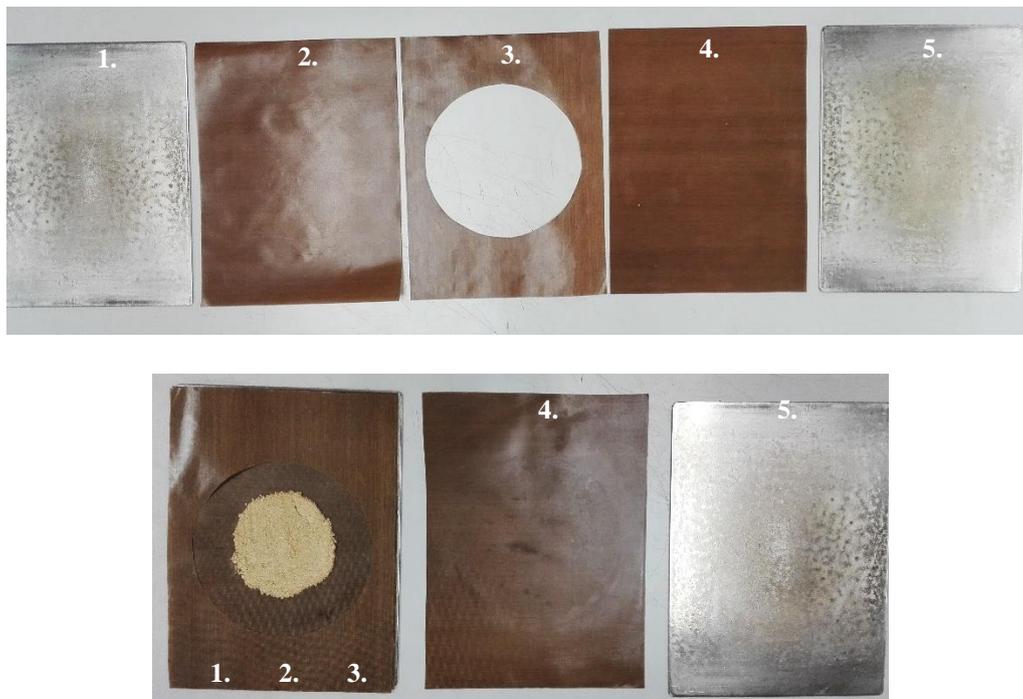


Figura 3. Orden de colocación de las placas y las láminas de teflón en la prensa.

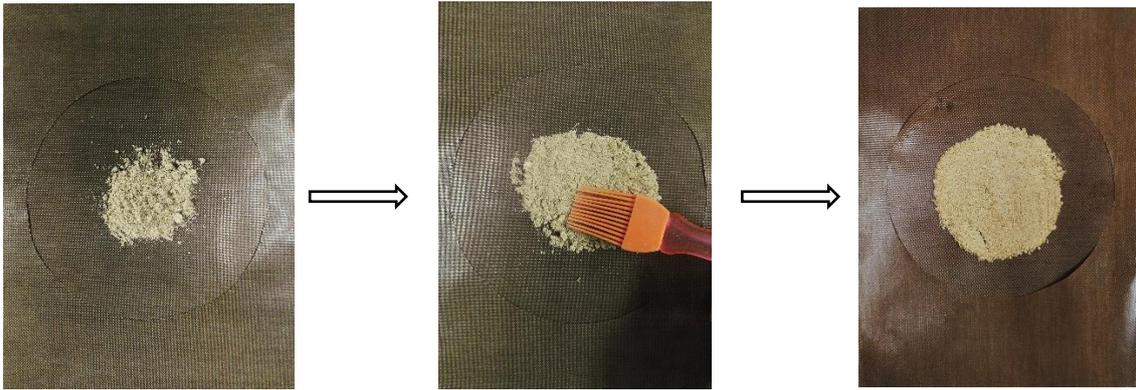


Figura 4. Preparación de la muestra para el termoprocesado.

3.5. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS FILMS

3.5.1. Humedad y espesor de los films

Para la determinación de la humedad, se introdujeron pequeños trozos de los films en crisoles de vidrio, las cuales se pesaron vacías anteriormente en una balanza analítica (ME36S, Sartorius, Alemania; $\pm 0,00001$ g). Después, se registró la masa de estas cápsulas con la muestra en el interior ($m_{inicial}$) y se rotularon acorde a la muestra contenida. Tras 3 días en estufa a 60°C y aplicando vacío, se extrajeron. Seguidamente, se registró la masa de cada cápsula con la muestra seca (m_{seca}) y se calculó la humedad en porcentaje de acuerdo con la ecuación 1. De cada film, se realizó la prueba por triplicado.

Ecuación 1. Cálculo de la humedad en porcentaje.

$$\text{Humedad} = \left(\frac{m_{inicial} - m_{seca}}{m_{inicial}} \right) \times 100$$

En cuanto al espesor, se midió en 10 puntos distintos de cada film con un micrómetro digital con una precisión de 0,001 milímetros (Palmer model COMECTA, Barcelona, España), tal y como se muestra en la Figura 5.



Figura 5. Medida de espesor de los films con el micrómetro digital

3.5.2. Propiedades mecánicas

Para realizar este ensayo de textura, primero se recortaron 8 tiras de cada formulación de tamaño 10cm x 2,5cm como muestra la Figura 6. Tras recortarlas, se dejaron estabilizar en los desecadores con una humedad del 53% durante tres días más, ya que estuvieron fuera del desecador durante todo el proceso de medir los rectángulos y recortarlos.

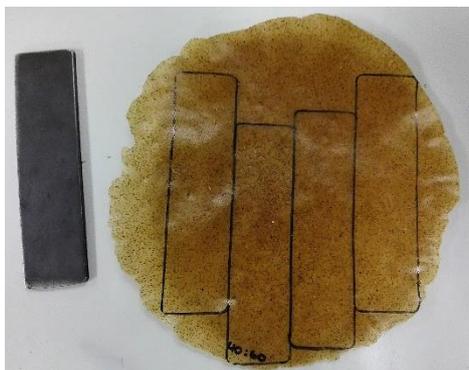


Figura 6. Recorte de las tiras de films para realizar el ensayo de mecánicas.

Una vez estabilizadas, se procedió a realizar el ensayo mecánico. Para ello, se utilizó una prensa de ensayos mecánicos (Stable Micro System TA-XT plus, Haslemere, England) de la Figura 7. Las tiras se colocaron entre las pinzas y durante el ensayo éstas fueron ejerciendo fuerza estirando el film hasta su ruptura, como se aprecia en la Figura 7 siguiendo las directrices de la norma ASTM D882 (2001) correspondiente.



Figura 7. Izquierda: analizador de textura; derecha: punto de ruptura del film en el ensayo de mecánicas.

Las curvas fuerza-distancia obtenidas en el ensayo de tracción mecánica se transformaron en curvas esfuerzo-deformación en el punto de rotura con las siguientes ecuaciones:

Ecuación 2. Cálculo del esfuerzo en megapascales

$$\text{Esfuerzo (MPa)} = \frac{F(N)}{A(t) (m^2)} ;$$

Donde “F” es la fuerza en Newtons y “A” es el área del film en metros cuadrados.

Dado que el área varía en función del tiempo (A(t)), y que el volumen se considera constante, entonces se cumple que:

$$\text{Volumen inicial} = \text{Volumen final} \rightarrow A_0 \cdot L_0 = A(t) \cdot L(t) ;$$

De donde se deduce:

$$A(t) = \frac{V_0}{L(t)} ;$$

Donde “L(t)” es la longitud en función del tiempo y es igual a la longitud inicial (L₀) menos la distancia en función del tiempo. Por lo que, sustituyendo en la Ecuación 2, se obtiene:

$$\text{Esfuerzo (MPa)} = \frac{F(N)}{L_0(m) \cdot E(m) \cdot a(m)} \times L_0(m) - d(m)$$

Donde:

- “F” es la fuerza aplicada, en Newtons, registrada para cada tiempo
- “L₀” es la longitud inicial, en metros, entre las dos pinzas del analizador de textura
- “E” es el espesor de las tiras expresado en metros
- “a” es la anchura, en metros, de las tiras de los films
- “d” es la distancia, en metros, registrada a cada tiempo

Una vez calculado el esfuerzo, se procedió a calcular la deformación de Hencky con la Ecuación 3.

Ecuación 3. Cálculo del módulo de Hencky

$$\varepsilon_H = \text{Ln} \left(\frac{L_0 - d(t)}{L_0} \right)$$

Donde:

- “L₀” es la longitud inicial en metros
- “d(t)” es la distancia, en metros, en función del tiempo

Además, se obtuvo el módulo de elasticidad (ME) o de Young, relacionado con la rigidez de la muestra, y que se corresponde con la pendiente del tramo lineal al inicio de cada curva esfuerzo-deformación generada.

3.5.3. Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas (transparencia y coordenadas psicométricas) se obtuvieron en 6 puntos diferentes de cada film, midiendo el espectro de reflexión de las muestras entre 400 y 700 nm con un espectrocolorímetro MINOLTA (model CM-3600d, Minolta CO., Tokyo, Japón). Para ello, se colocó el film a analizar encima de la lente, y sobre él se situó el fondo blanco o negro, dispuesto como muestra la Figura 8.



Figura 8. Medición del color de los films.

La transparencia de los films se midió a través de la transmitancia interna (T_i), aplicando teoría de Kubelka-Munk de dispersión múltiple, a partir del espectro de reflexión de las muestras bajo fondo blanco y negro (Hutching, 1999).

Las coordenadas psicométricas luminosidad (L^*), tono ab^* y croma (cb^*) se obtuvieron a partir de la reflectancia de una muestra con espesor infinito, utilizando el iluminante D65 y el observador 10° .

Para la determinación del brillo, se hizo uso del brillómetro (Konica Minolta Multi Gloss GM-268, número de serie 1050907, Alemania). Primero, se calibró con el fondo negro brillante que incorpora el equipo y se comprobó que la lectura de los datos de brillo fuera conforme a las establecidas por el fabricante tanto a 20° como a 60° . Una vez calibrado, se situó el film a medir sobre un fondo negro mate (Muller et al., 2017) y se procedió a la lectura a 60° . Para cada formulación, las medidas se realizaron por triplicado.

3.5.4. Permeabilidad al vapor de agua

Para cuantificar la permeabilidad, se recortaron tres círculos de los films según el tamaño de las copas de permeabilidad. Seguidamente, se procedió a medir sus espesores siguiendo el mismo protocolo que para medir el espesor en los films. Se hizo uso del micrómetro digital y se registraron las medidas en 6 puntos diferentes de los círculos, tal y como muestra la Figura 9.



Figura 9. Medida del espesor de los círculos de film para el ensayo de permeabilidad.

Una vez recortados y registradas las medidas de sus espesores, se introdujeron en los desecadores de nuevo durante 3 días para que volvieran a estabilizar su humedad al 53%.

La permeabilidad al vapor de agua se midió gravimétricamente usando una modificación del método ATSM E96-95 (1995) a 25°C y un gradiente de HR de 53-100%. Para ello, las copas de permeabilidad Payne de 3,5 cm de diámetro (Elcometer SPRL, Hermelle/s Argenteau, Bélgica) (Figura 10) se llenaron con 5 ml de agua destilada (100% HR). Las muestras de films previamente cortadas se colocaron en las copas, que a su vez fueron introducidas en desecadores con una disolución de nitrato magnésico saturada (53% de HR) con un ventilador en la parte superior para reducir la resistencia a la transferencia de vapor de agua (Figura 11). Las copas fueron pesadas periódicamente usando una balanza analítica (ME36S, Sartorius, Alemania; $\pm 0,00001$ g) en intervalos de 1,5 h durante 9 h. De la gráfica de la pérdida de peso frente al tiempo, se obtuvo la pendiente para obtener la velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR) y la permeabilidad al vapor de agua fue calculada usando la Ecuación 4.

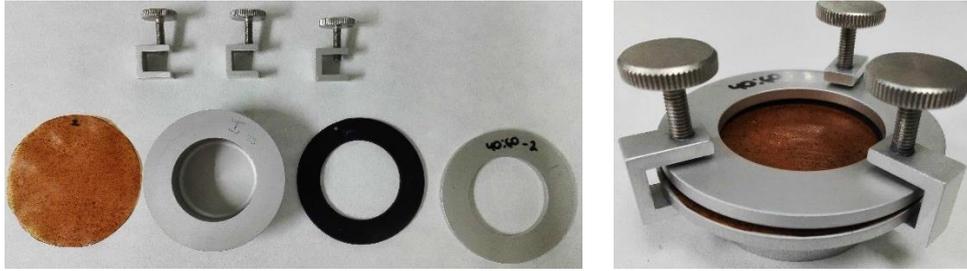


Figura 10. Disposición de las cápsulas de permeabilidad.

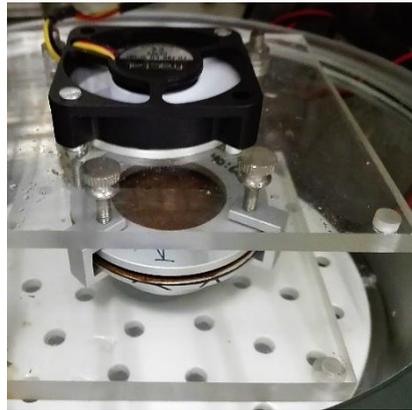


Figura 11. Colocación de las cápsulas para el ensayo de permeabilidad.

Los desecadores se introdujeron en estufas con una temperatura controlada y constante, y se dejaron 16 horas hasta alcanzar el estado estacionario en el interior. Una vez transcurrido este tiempo, se registró el peso del ensamblado de la cápsula cada hora y media hasta registrar 7 pesos durante 9 horas, de forma que el tiempo total que pasó la cápsula dentro de la estufa fue de 25 horas. Con los pesos registrados, se procedió a representar estas masas en gramos frente al tiempo en días desde la primera pesada tras las 16 horas de estabilización. En estos gráficos, se trazó una línea de tendencia para cada una de las pruebas y se extrajo su pendiente en gramos/días.

Ecuación 4. Cálculo de la velocidad de transmisión del vapor de agua a través del film.

$$WVTR = \frac{P \cdot D \cdot \ln[(P - p_2)/(P - p_1)]}{R \cdot T \cdot \Delta z}$$

$$WVP = \frac{WVTR}{(p_2 - p_3)} \cdot \text{espesor}$$

Donde “P” es la presión total en atmósferas (atm); “D” es la difusividad del agua a través del aire a 25°C (m²/s); “R” es la constante de los gases ideales(82.057×10⁻³ m³·atm·kmol⁻¹·K⁻¹); “T” es la temperatura absoluta en Kelvin (K); Δz es la altura media del espacio de aire entre el agua y el film en metros; “p₁” es la presión del vapor de agua en la superficie

de la solución en atmósferas (atm); “ p_2 ” es la presión del vapor de agua en la superficie interior del film en la copa en atmósferas (atm); y “ p_3 ” es la presión del vapor de agua corregida en el lado exterior del film en atmósferas (atm) según la norma ASTM E96-95 (1995).

3.6.5. Termosellado

Para evaluar la termosellabilidad de los films, se recortaron dos cuadrados de un film de cada una de las formulaciones y se utilizó la termoselladora (Saeco, modelo Vacio Press Elite, Italia) para sellarlos entre ellos.

3.6.6. Solubilidad

Para determinar la solubilidad de los films, trozos de films de peso conocido secados hasta peso constante se colocaron en una malla metálica de 0,5 mm de luz junto con agua destilada en un ratio 1:50 (m/v) durante 24 h a 20°C. Posteriormente, las mallas con los films se colocaron en una estufa a vacío a 60°C durante 48 h (J.P. Selecta, S.A., Barcelona, España). El ensayo fue realizado por triplicado y los resultados expresados en gramos de film soluble por 100 gramos de film.

3.7. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El tratamiento estadístico de los resultados se realizó mediante un análisis de la varianza (ANOVA) utilizando el software Statgraphics Centurión XVIII (Statgraphics Technologies, Inc., Rockville, Md.) para un nivel de confianza del 95%. Se utilizó el método LSD (Método de la Mínima Diferencia Significativa) para el análisis de resultados. Adicionalmente, se identificaron los valores atípicos con este mismo software haciendo uso del diagrama de caja y bigotes.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

4.1. HUMEDAD Y ESPESOR

Según el método de cuantificación de la humedad de los films expuesto anteriormente, los datos obtenidos se recogen en la Tabla 4. Como se puede observar, los valores de humedad oscilaron entre 4,530% para la formulación 50:50 hasta el 5,785%, para la mezcla pura de almidón (0:100). El ANOVA realizado mostró que hubo diferencias significativas en la humedad de los films ($p < 0,05$). La incorporación del residuo disminuyó significativamente ($p < 0,05$) el contenido en humedad de los films, seguramente por su carácter menos hidrofílico, comparado con el almidón puro. Sin embargo, el proceso de gelatinización del residuo dio lugar a un film con el mismo contenido de humedad que el control (100% almidón). Esto puede deberse a la mayor capacidad de retención de agua del almidón previamente gelatinizado en su estructura ramificada tridimensional de amilopectina, tal y como han observado otros autores (Gerçekaslan, 2021).

Tabla 4. Valores medios y desviación estándar del contenido en humedad, espesor y permeabilidad al vapor de agua (WVP) de los films.

Film	Xw (g agua/100 g)	Espesor (mm)	WVP (g/Pa·s·m)*10 ¹¹
0:100	5,79 ± 0,14 ^b	0,144 ± 0,013 ^a	90 ± 4 ^a
40:60	4,56 ± 0,19 ^a	0,205 ± 0,012 ^b	101 ± 4 ^b
50:50	4,53 ± 0,09 ^a	0,218 ± 0,009 ^c	116,3 ± 1,8 ^d
50:50G	5,75 ± 0,19 ^b	0,147 ± 0,015 ^a	107,8 ± 2,3 ^c
60:40	4,64 ± 0,18 ^a	0,236 ± 0,009 ^d	118 ± 4 ^d

a, b, c, d: diferentes letras en los superíndices indican diferencias significativas ($p < 0,05$) entre las formulaciones al 95%

En cuanto a los datos de espesor, se encuentran también en la Tabla 4. En este caso, los espesores de los diferentes films también presentaron diferencias significativas ($p < 0,05$) entre ellos. Como se puede observar, el espesor aumentó ($p < 0,05$) a medida que aumenta el contenido en residuo del film pues fluían menos al prensarlos, seguramente influenciado por su mayor hidrofobicidad y baja adhesión con la matriz.

Cabe remarcar que el tratamiento de pregelatinización en los films 50:50G presentó el mismo espesor que el film puro de almidón ($p > 0,05$) probablemente porque el tratamiento de pregelatinización del residuo favoreció su integración con la matriz.

4.2. PROPIEDADES MECÁNICAS

Los resultados del ensayo mecánico se recogen en la Tabla 5. Los parámetros mecánicos del film de almidón puro fueron algo más bajos que los obtenidos por Talón et al. (2019), seguramente por la menor concentración de glicerol utilizado en ese trabajo que fue de 30% frente al 35% del presente estudio. El glicerol tiene un papel plastificante, ya que se intercala entre las cadenas del polímero, y su menor concentración hace que el film sea más resistente, reflejado en el mayor valor de tensión de rotura y rígido (mayor valor de su módulo de elasticidad) y menos deformable (porcentaje de deformación ($\epsilon\%$) menor).

Tabla 5. Esfuerzo (σ MPa), deformación ($\epsilon\%$) y módulo de elasticidad de los films.

Film	σ (Mpa)	ϵ (%)	Módulo de elasticidad (MPa)
0:100	$3,6 \pm 0,6^b$	22 ± 6^b	79 ± 31^a
40:60	$1,84 \pm 0,16^a$	$0,7 \pm 0,3^a$	569 ± 191^b
50:50	$1,5 \pm 0,3^a$	$0,35 \pm 0,06^a$	553 ± 69^b
50:50G	$4,3 \pm 0,7^c$	$1,1 \pm 0,2^a$	538 ± 134^b
60:40	$1,4 \pm 0,2^a$	$0,27 \pm 0,07^a$	632 ± 149^b

a, b, c, d: diferentes letras en los superíndices indican diferencias significativas ($p < 0,05$) entre films al 95%

Al someter los datos al análisis estadístico, se obtuvo que la composición del film afectó de forma significativa a los tres parámetros mecánicos evaluados ($p < 0,05$). Así, la tensión y la deformación en el punto de rotura disminuyó significativamente al aumentar el contenido de residuo, es decir, los films se hicieron menos resistentes y deformables y, por tanto, más frágiles. Esto apunta a una baja compatibilidad entre las partículas de residuo y la matriz, que hace que las propiedades mecánicas de ésta empeoren. Sin embargo, la resistencia mecánica de los films 50:50G fue máxima, por encima incluso del control ($p < 0,05$), lo cual puso de manifiesto la mejor aptitud del residuo gelatinizado para integrarse en la matriz de almidón. De hecho, las formulaciones 50:50 y 50:50G se comportaron mecánicamente de forma muy diferente, tal y como se muestra en la Figura 12. La gelatinización del almidón del residuo hizo que los films tuvieran un comportamiento más plástico, sin presentar roturas ni microgrietas a bajas deformaciones que pudieran debilitar la matriz, y presentando su primera rotura a una mayor deformación que el film 50:50 sin el residuo gelatinizado.

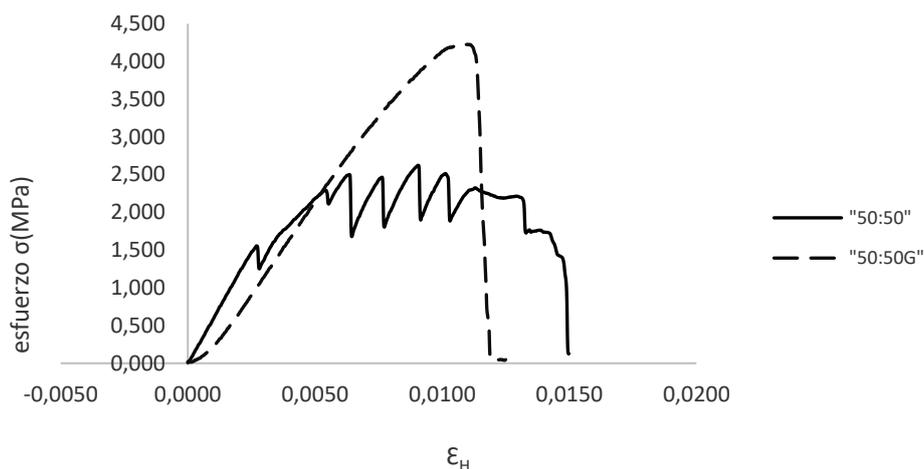


Figura 12. Curva típica de esfuerzo-deformación en el punto de rotura de las formulaciones 50:50 y 50:50G.

La debilitación mecánica de los films al incorporar el residuo rico en fibras ha sido también descrita por otros autores como Dufresne et al. (2002), Baiardo et al. (2004), Singh y Mohanty (2007), trabajando con otro tipo de films. Dicho efecto se *acentúa* al incrementar el contenido de residuo celulósico y depende de las propiedades superficiales de la partícula. Como ha sido descrito en la literatura, este efecto es debido a la falta de adhesión entre la matriz hidrofílica y las fibras hidrofóbicas, ricas en componentes lignocelulósicos. Esto mejora con el tratamiento térmico del residuo al gelatinizar el almidón presente en el residuo que llegará a formar parte de la matriz de almidón, mejorando así sus propiedades de carga (Berthet et al., 2015).

Finalmente, en cuanto al módulo de elasticidad (ME), se observó que no hubo diferencias significativas ($p > 0,05$) entre las formulaciones que contenían residuo de chufa. No obstante, sus valores fueron notablemente más altos ($p < 0,05$) que los del film control 0:100. De esto, se deduce que al introducir en la matriz el residuo, los films se vuelven más rígidos ($p < 0,05$), seguramente como consecuencia del alto contenido en fibra del residuo.

4.3. PROPIEDADES ÓPTICAS

Dado que el color de los films se considera relevante en la aceptación por parte del consumidor de los films sean comestibles o no, se ha considerado un factor importante a determinar (Ghanbarzadeh et al., 2010). Los parámetros de Luminosidad (L^*), tono (h^*), croma (C^*), diferencia de color y transmitancia interna (T_i) se muestran en la Tabla Como

se puede observar, la incorporación de residuo disminuyó significativamente la luminosidad y el tono de los films, dando lugar a films con menos claridad y colores más marrones-rojizos. En cuanto al croma, no se vieron variaciones claras.

Como era esperado, la diferencia de color (ΔE) entre los films con residuo y el control fueron significativas ($p < 0,05$) y, en general, se hicieron más importantes al aumentar el contenido en residuo.

Tabla 6. Valores medios y desviación estándar de luminosidad (L^*), tono (h), croma (C^*), transmitancia (Ti) a 450nm, brillo y diferencia de color (ΔE) para cada film

Film	L^*	h^*	C^*	Ti 450	Brillo (60°)	ΔE
0:100	$72,0 \pm 0,6^e$	$81,3 \pm 0,7^d$	$16,0 \pm 0,7^b$	$0,798 \pm 0,006^d$	$12,9 \pm 0,7^d$	-
40:60	$35,8 \pm 0,4^c$	$58,3 \pm 0,8^c$	$19,0 \pm 0,4^c$	$0,133 \pm 0,014^c$	$10,0 \pm 0,3^{ab}$	$36,6 \pm 0,4^b$
50:50	$32,8 \pm 0,5^b$	$51,4 \pm 0,8^b$	$16,0 \pm 0,4^b$	$0,059 \pm 0,008^b$	$11,0 \pm 0,4^c$	$39,8 \pm 0,5^c$
50:50G	$37,0 \pm 0,8^d$	$58,8 \pm 1,6^c$	$20,9 \pm 0,9^d$	$0,14 \pm 0,03^c$	$8,00 \pm 1,18^a$	$35,6 \pm 0,8^a$
60:40	$31,5 \pm 0,3^a$	$46,0 \pm 0,8^a$	$14,1 \pm 0,4^a$	$0,027 \pm 0,006^a$	$9,2 \pm 0,9^b$	$41,3 \pm 0,3^d$

a, b, c, d, e: diferentes letras en los superíndices indican diferencias significativas ($p < 0,05$) entre films al 95%

La transmitancia está directamente relacionada con la transparencia de los films y depende de la microestructura interna de la matriz, ya que según la distribución que tengan los componentes en ella, se producirá más o menos dispersión de la luz. Así mismo, un valor alto de transmitancia indica una alta transparencia; y un valor bajo, una mayor opacidad (Talón et al., 2019). Inicialmente, el film de almidón puro presentó altos valores de Ti de acuerdo con su alta transparencia. Al añadir el residuo, la transparencia disminuyó significativamente ($p < 0,05$), dando lugar a film más opacos. En general, la opacidad aumentó al aumentar el contenido del residuo.

El brillo de los films se muestra también en la Tabla 6. En general, el brillo disminuyó al introducir las fibras, debido al aumento de la rugosidad superficial de los films como consecuencia de las partículas de las fibras. Asimismo, otros autores han encontrado resultados similares al trabajar con fibras (Cano et al., 2014).

4.4. PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA

En la línea de investigación del presente estudio, se considera esencial la cuantificación del intercambio de gases entre el interior del envase alimentario y la atmósfera exterior para poder minimizar la degradación de los mismos. Por lo tanto, las propiedades barrera de cualquier material que pretenda contener alimentos son clave para evitar o ralentizar las reacciones de degradación y así extender su vida útil, pudiendo reducir el desperdicio de alimentos (Guillard et al., 2018). Por ello, resulta de vital importancia analizar y evaluar los resultados de permeabilidad al vapor de agua de cada una de las formulaciones. Según los resultados obtenidos, recogidos en la Tabla 4, se observa cómo las permeabilidades al vapor de agua son distintas para cada formulación excepto para la 50:50 y 60:40 que son prácticamente la misma. En general, al aumentar la proporción de residuo de chufa en el film, aumentó ($p < 0,05$) la permeabilidad al vapor de agua, a pesar del mayor contenido en humedad de los films. Esto se debe a la baja adherencia de las fibras con la matriz comentada anteriormente, que interrumpen la continuidad de la matriz, creando canales preferentes para la difusión de agua (Cano et al., 2014). En la formulación 50:50G la permeabilidad fue menor que en la 50:50, deduciéndose que la pregelatinización del almidón mejoró la propiedad barrera al agua, proporcionándole así una ventaja sobre la misma formulación sin pregelatinizar.

4.5. TERMOSELLADO

Tras realizar la prueba en todas las formulaciones, se comprobó que no fueron capaces de sellarse, excepto la formulación de referencia 0:100 aunque se despegaba con facilidad. No obstante, los films 40:60 fueron los únicos que llegaron a sellarse pero rompían por la línea de termosellado fácilmente. Por lo tanto, se concluyó que el termosellado no era viable en las películas obtenidas de almidón termoconformado ni en las que incluían residuo de horchata en su composición.

4.6. SOLUBILIDAD

La solubilidad de los films se muestra en la Tabla 7. El film puro de almidón presentó una alta solubilidad (en torno al 38%) en coherencia con su elevada afinidad con el agua que hace que se desintegre en presencia de agua muy fácilmente. Al añadir el residuo, la

solubilidad disminuyó ($p < 0,05$) ya que la mayor parte del residuo está constituido por material insoluble (fibras), especialmente en la formulación con mayor contenido en residuo (60:40).

Tabla 7. Valores medios y desviación estándar de los valores de solubilidad para cada formulación expresados en gramos de film soluble por cada 100 gramos de film seco.

Film	Solubilidad (g de film soluble/100g de film seco)
0:100	$37,8 \pm 0,9^a$
40:60	$20,34 \pm 2,18^b$
50:50	$21,2 \pm 1,5^b$
50:50G	$19,4 \pm 1,4^b$
60:40	$15,7 \pm 1,3^c$

a, b, c: diferentes letras en los superíndices indican diferencias significativas ($p < 0,05$) entre films al 95%

5. CONCLUSIONES

El residuo de la producción de horchata ha sido utilizado con éxito para la obtención de films biodegradables a base de almidón de maíz por termoconformado. Su incorporación dio lugar a cambios en las propiedades fisicoquímicas y funcionales de los films de almidón, que se volvieron mecánicamente más rígidos, menos resistentes y deformables, con menor capacidad de barrera al vapor de agua y solubilidad en agua, mayor opacidad y menor brillo. El proceso de pregelatinización previo a la incorporación del residuo permitió una mejor compatibilización entre las partículas del residuo y la matriz de almidón, al mejorar la falta de adhesión entre la matriz hidrofílica y las fibras hidrofóbicas, y aumentando así su resistencia mecánica. La incorporación del residuo en la producción de estos films podría contribuir a revalorizar este subproducto, a la vez que abarata los costes de producción de los films, en coherencia con un sistema de producción más sostenible y los principios de una economía circular. Adicionalmente, el uso de residuo de horchata en la producción de estos films le podría estar confiriendo cierto carácter antioxidante de potencial interés para su aplicación en la conservación de alimentos. Futuros trabajos irán encaminados a optimizar la compatibilidad entre las partículas del residuo y el almidón, por ejemplo, reduciendo al máximo el tamaño de las partículas del subproducto o mejorando la homogeneidad de la mezcla con un mezclador de altas presiones.

6. BIBLIOGRAFÍA

ACOSTA, S. (2014). *Propiedades de films de almidón de yuca y gelatina. Incorporación de aceites esenciales con efecto antifúngico*. Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de València. pp. 267.

ADAY, M. S. & YENER, U. (2015). Assessing consumer's adoption of active and intelligent packaging. *British Food Journal*. Vol. 117, No. 1., pp. 157-77.

ALAVA, C. (2018). *Utilización del subproducto de la horchata en la elaboración de productos con base de harina de trigo (chips, pizzas y panes)*. Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de València. pp. 287.

ALAVA, C.; VERDÚ, S.; BARAT, J. M. & GRAU, R. (2019). Enrichment of chips with fibre from a tiger-nut (*Cyperus esculentus*) milk co-product at 'source of fibre foods' and 'high fibre content foods' levels: impact on processing, physico-chemical and sensory properties. *International Journal of Food Science and Technology*, Vol. 54, pp. 908-915.

ASTM (1995). Standard test methods for water vapour transmission of materials. Standard E96-95. *Annual Books of American Standard Testing Methods*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, pp. 406–413.

ASTM (2001). Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Standard D882. *Annual Book of American Standard Testing Methods*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, pp. 162–170.

BAIARDO, M.; ZINI, E. & SCANDOLA, M. (2004). Flax fibre – polyester composites. *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, Vol. 35, pp. 703-710.

BENNICH, T.; WEITZ, N. & CARLSEN, H. (2020). Deciphering the scientific literature on SDG interactions: A review and reading guide. *Science of The Total Environment*, Vol. 728, pp. 19.

BERTHET, M.; ANGELLIER-COUSSY, H.; CHEA, V.; GUILLARD, V., GASTALDI, E. & GONTARD, N. (2015). Sustainable food packaging: Valorising wheat straw fibres for tuning PHBV-based composites properties. *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, Vol. 72, pp. 139-147.

BRODY, A. (2004). Active packaging: beyond barriers. En *Packaging strategies*. Editores: Brody AL, Strupinsky EP, Kline LR. CRC Press, New York, NY, pp. 101.

- CANO, A.; JIMÉNEZ, A.; CHÁFER, M.; GÓNZALEZ, C. & CHIRALT, A. (2014). Effect of amylose:amylopectin ratio and rice bran addition on starch films properties. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 111, pp. 543-555.
- COSTA, F.; GARCÍA, C.; HERNÁNDEZ, T. y POLO, A. (1991). *Residuos orgánicos urbanos. Manejo y utilización*. Editorial Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Centro de Edafología y Biología Aplicada del Segura, pp. 181.
- CUENCA, P. S.; RAMALLO, L. A. y ALBANI, O. A. (2020). Películas y materiales compuestos basados en almidón de mandioca acetilado de alto grado de sustitución. *Revista de Ciencia y Tecnología*, No. 33, pp. 85-93.
- DAVIS, G. & SONG, J. H. (2006). Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. *Industrial Crops and Products*, Vol. 23, No. 2, pp. 147-61.
- DILUCIA, F.; LACIVITA, V.; CONTE, A. & DEL NOBILE, M. A. (2020). Sustainable Use of Fruit and Vegetable By-Products to Enhance Food Packaging Performance. *Foods*, Vol. 9, No. 7, pp. 857.
- DUFRESNE, A.; DUPEYRE, D. & PAILLET, M. (2002). Lignocellulosic Flour-Reinforced Poly(hydroxybutyrate-co-valerate) Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 87, pp. 1302-1315.
- ECOEMBES (2018). *TheCircularLab crea un plástico a partir de residuos vegetales que se puede reciclar, compostar y biodegradar en el entorno marino*, visto el 12 de junio de 2021, <https://www.thecircularlab.com/thecircularlab-crea-un-plastico-a-partir-de-residuos-vegetales-que-se-puede-reciclar-compostar-y-biodegradar-en-el-entorno-marino/>
- EMADIAN, S. M.; ONAY, T. & DEMIREL, B. (2017). Biodegradation of bioplastics in natural environments. *Waste management*, Vol. 59, pp. 526-536.
- ENDAH, R. (2018). *The Water and Land Footprint of Bioplastics*. Trabajo fin de máster. University of Twente, pp. 74.
- European Comission's Directorate-General Environment (2011). Plastic waste: ecological and human health impacts. *Science for Environment Policy*, pp. 41.

- FAO (2013). *Food Wastage Footprint. Impacts con Natural Resources*, Summary Report, pp. 61, visto el 21 de mayo de 2021, <http://www.fao.org/3/i3347e/i3347e.pdf>
- FAO (2015). *Climate change and Global Food Systems: Global Assessments and Implications for Food Security and Trade*, visto el 17 de mayo de 2021, pp. 336, <http://www.fao.org/policy-support/tools-and-publications/resources-details/es/c/435192/>
- GARRIDO, G. (2021). *Caracterización composicional y actividad antioxidante del residuo obtenido en la elaboración de la horchata*. Trabajo fin de grado en Ciencia y Tecnología de los Alimentos. Universitat Politècnica de València.
- GERÇEKASLAN, K. E. (2021). Hydration level significantly impacts the freezable – and unfreezable – water contents of native and modified starches. *Food Science and Technology*, Vol. 41, No. 2, pp. 426-431.
- GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H. & ENTEZAMI, A. A. (2010). Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, Vol. 11, No. 4, pp. 697-702.
- GHERIBI, R.; HABIBI, Y. & KHWALDIA, K. (2019). Prickly pear peels as a valuable resource of added-value polysaccharide: Study of structural, functional and film forming properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 126, 238-245.
- GUILLARD, V.; GAUCEL, S.; FORNACIARI, C.; ANGELLIER-COUSSY, H.; BUCHE, P. & GONTARD, N. (2018). The Next Generation of Sustainable Food Packaging to Preserve Our Environment in a Circular Economy Context. *Frontiers in Nutrition*, Vol. 5, pp. 1-13.
- HALL, K.; GUO, J.; DORE, M. & CHOW, C. (2009). The progressive increase of food waste in America and its environmental impact. *PLoS ONE*, Vol. 4, No. 11.
- J. B. HUTCHINGS (1999). *Food color and appearance*. Aspen Publishers, Inc. Gaithersburg, Maryland, USA. 2nd edition, pp. 620.
- LEON-BEJARANO, M.; DURMUS, Y.; OVANDO-MARTÍNEZ, M. & SIMSEK, S. (2020). Physical, Barrier, Mechanical, and Biodegradability Properties of Modified Starch Films with Nut By-Products Extracts. *Foods*, Vol. 9, pp. 17.
- MACARTHUR, E.; WAUGHRAY, D. & STUCHTEY, M. R. (2016). *The New Plastics Economy: Rethinking the Future of Plastics*. World Economic Forum, pp. 36, visto el 29

MATSUI, K.; LAROTONDA, F.; PAES, S.; LUIZ, D.; PIRES, A. & LAURINDO, J. (2003). Cassava bagasse-Kraft paper composites: analysis of influence of impregnation with starch acetate on tensile strength and water absorption properties. *Carbohydrate Polymers*, 55, p. 237–243.

MENZEL, C.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C.; CHIRALT, A. & VILAPLANA, F. (2019). Antioxidant starch films containing sunflower hull extracts. *Carbohydrate Polymers*, 214, 142-151.

MONBORREN, L. (2015). *Étude de L'évolution du « Smart Packaging » Alimentaire et Analyse des Marchés des Pays Industrialisés : Actualité et Tendances*. Tesis Doctoral. Université Paris-Sorbonne.

MORTON, S., PENCHEON, D., & SQUIRES, N. (2017). Sustainable Development Goals (SDGs), and their implementation. *British Medical Bulletin*, 1-10.

MULLER, J., GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C., & CHIRALT, A. (2017). Poly(lactic) acid (PLA) and starch bilayer films, containing cinnamaldehyde, obtained by compression moulding. *European Polymer Journal*, 95, 56-70.

MUÑOZ, C. (2013). *Utilización de los subproductos de la horchata de chufa en la industria cárnica*. Trabajo fin de grado en Ingeniería Técnica Industrial. Universidad Politécnica de Cartagena, pp. 47.

LUCAS, A. (2018). *Efecto de la incorporación del subproducto de la elaboración de horchata al procesado de pan*. Trabajo fin de grado en Ciencia y Tecnología de los Alimentos, Universitat Politècnica de València, pp. 26.

LUCAS, C. (2017). *Estudio del efecto de la incorporación del subproducto de la elaboración de horchata sobre la calidad de bases de pizza prehechas y congeladas*. Trabajo fin de grado en Ciencia y Tecnología de los Alimentos, Universitat Politècnica de València, pp. 24.

PARRA, S. (2004). *Análisis económico de la valoración de residuos agrícolas orgánicos*. Tesis doctoral, Escuela Politécnica superior, Universidad de Almería, pp. 206.

ROSELLÓ, E. (2019). *Uso de procesos convencionales e innovadores para la valorización de los subproductos de la horchata*. Tesis doctoral. Universitat de València.

ROSELLÓ-SOTO, E.; BARBA, F. J.; PUTNIK, P.; BURSAC, D.; LORENZO, J. M. & CANTAVELLA-FERRERO, Y. (2018). Enhancing Bioactive Antioxidants' Extraction from "Horchata de Chufa" By-Products. *Foods*, Vol. 7, pp. 12.

SÁNCHEZ-ZAPATA, E; FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J. & PÉREZ-ALVAREZ, J.L. (2012). Tiger Nut (*Cyperus esculentus*) Commercialization: Health Aspects, Composition, Properties, and Food Applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, Vol. 11, pp. 366-377.

SÁNCHEZ-ZAPATA, E.; FUENTES-ZARAGOZA, E.; FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J.; SENDRA, E.; SAYAS, E., NAVARRO, C. & PÉREZ-ÁLVAREZ, J. A. (2009). Preparation of Dietary Fiber Powder from Tiger Nut (*Cyperus esculentus*) Milk ("Horchata") Byproducts and Its Physicochemical Properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 57, No. 17, pp. 7719-7725.

SINGH, S. & MOHANTY, A. K. (2007). Wood fiber reinforced bacterial bioplastic composites: Fabrication and performance evaluation. *Composites Science and Technology*, Vol. 67, pp. 1753-1763.

TALÓN, E., VARGAS, M., CHIRALT, A., & GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C. (2019). Eugenol incorporation into thermoprocessed starch films using different encapsulating materials. *Food Packaging and Shelf Life*, 21, 100326.

ZHANG, W.; LI, X.; JIANG, W. (2020). Development of antioxidant chitosan film with banana peels extract and its application as coating in maintaining the storage quality of apple. *International Journal of Biological Macromolecules*, 154, p. 1205–1214.

ANEXOS

I. PRUEBAS PREVIAS

Previamente al desarrollo de dichos films, se realizaron una serie de pruebas previas que se detallan a continuación.

I.2. Humedad del residuo de chufa

Como parte de la caracterización del residuo, se procedió a determinar su humedad para decidir si sería más adecuado secarlo previamente o no. Para su determinación, se introdujo el residuo de chufa en crisoles de cristal, tomando la medida tanto del crisol vacío como del crisol con la muestra. Éstos se introdujeron en una estufa a 60°C y aplicando vacío durante dos días para extraer su humedad. Pasado este tiempo, se extrajeron los crisoles y se registró su peso final, realizando el análisis por triplicado.

Una vez registrados los pesos finales, se calculó la fracción másica de humedad en porcentaje de acuerdo con la Ecuación 1, resultando en una humedad del residuo de chufa de $61,6 \pm 0,3$ %.

I.3. Trituración y estabilización de los pellets

Inicialmente, se probó a realizar los films sin triturar los pellets y estabilizarlos previamente, es decir, una vez se generaban los pellets pasaban a ser prensados. Se observó que la mezcla no conseguía fluir tanto ni eran films tan finos, por lo que se optó por triturarlos para mejorar el resultado dado que la diferencia era significativa. Estando triturados, la mezcla se extendía notablemente más al termoprensarla.

I.4. Formulaciones 70:30 y 80:20

Además de las formulaciones expuestas anteriormente en la Tabla 3, se experimentó en un inicio con las formulaciones 70:30, que contenía 35 gramos de residuo, 15 gramos de almidón de maíz y 5,25 gramos de glicerol; y 80:20, con 60 gramos de residuo, 15 gramos de almidón y 5,25 gramos de glicerol. Se realizaron varias pruebas de estas formulaciones con diferentes condiciones ya que como resultaron no aptas sin haber triturado los pellets, se volvió a probar habiéndolos triturado y acondicionado, pero siguieron sin ser adecuadas por lo que se descartaron definitivamente ya que no fluían adecuadamente en la prensa, no todo el residuo se integraba en el film y además exudaban un exceso de grasa, tal y como se aprecia en la Figura I.

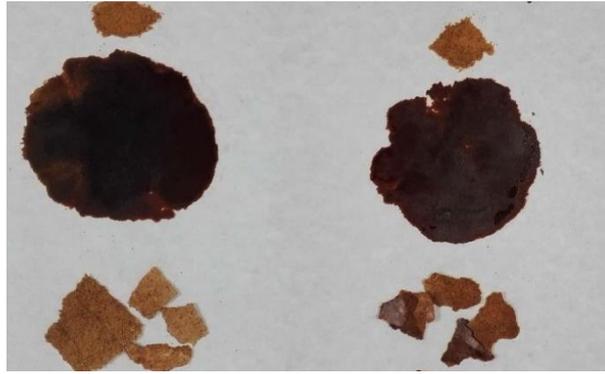


Figura I. *Films y pellets de las formulaciones 80:20 (izquierda) y 70:30 (derecha)*