



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Agronòmica i del Medi Natural

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica
y del Medio Natural

Propiedades físicas y estabilidad de films bicapa almidón-
PLA con extracto activo y fibras celulósicas de paja de
arroz.

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ciencia y Tecnología de los Alimentos

AUTOR/A: Martínez Aguado, Pedro

Tutor/a: Chiralt Boix, M^a Amparo

Director/a Experimental: VIEIRA DE FREITAS, PEDRO AUGUSTO

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

**ESCUELA TÉCNICA Y SUPERIOR DE INGENIERÍA AGRONÓMICA Y DEL
MEDIO NATURAL**



**PROPIEDADES FÍSICAS Y ESTABILIDAD DE FILMS BICAPA ALMIDÓN-
PLA CON EXTRACTO ACTIVO Y FIBRAS CELULÓSICAS DE PAJA DE
ARROZ**

**TRABAJO FINAL DE GRADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS
ALIMENTOS**

Alumno: Pedro Martínez Aguado

Tutora: Amparo Chiralt Boix

Cotutor experimental: Pedro Vieira de Freitas

Curso Académico 2021/2022

VALENCIA, SEPTIEMBRE 2022

PROPIEDADES FÍSICAS Y ESTABILIDAD DE FILMS BICAPA ALMIDÓN-PLA CON EXTRACTO ACTIVO Y FIBRAS CELULÓSICAS DE PAJA DE ARROZ

RESUMEN

Se han obtenido y caracterizado films bicapa de almidón de maíz, reforzado o no con 3% de fibras celulósicas de paja de arroz, y PLA con y sin 6% de extracto activo obtenido también de la paja de arroz, con capacidad antioxidante. Se han caracterizado sus propiedades de barrera al oxígeno y vapor agua, propiedades mecánicas y ópticas a diferentes tiempos de almacenamiento. Se ha analizado la influencia de las fibras y el extracto activo sobre las propiedades de las monocapas, así como sobre las propiedades de las diferentes combinaciones bi-capa. La incorporación de fibras a los films de almidón reforzó su resistencia mecánica y mejoró su capacidad de barrera al vapor de agua y al oxígeno. El extracto activo redujo ligeramente la resistencia mecánica y la extensibilidad a las películas de PLA, pero mejoró su capacidad de barrera al oxígeno. Estas mejoras se reflejaron también en las bicapas, aunque hubo cambios asociados a la migración entre capas de los compuestos de bajo peso molecular presentes en cada una de ellas. Los cambios en las propiedades mecánicas y de barrera ocurridos en los films durante 5 semanas de almacenamiento, revelaron modificaciones estructurales en las matrices poliméricas, que fueron más notables en las capas de almidón, tanto en monocapa, como en bicapas. Estos cambios potenciaron la capacidad de barrera de los films, aumentaron la rigidez y la resistencia a la fractura, pero disminuyeron la extensibilidad, con muy poco impacto en las propiedades ópticas de los films. Las bicapas con propiedades mejoradas, por la incorporación de fracciones de la paja de arroz, tienen un gran potencial para su utilización en el envasado activo sostenible de alimentos, a la vez que permiten la valorización de la paja, produciendo de un material de valor en el mercado.

Palabras clave: Capacidad antioxidante; capacidad de refuerzo; extracto fenólico; paja de arroz; propiedades mecánicas; capacidad de barrera; color; transparencia, estabilidad.

PROPIETATS FÍSiques I ESTABILITAT DE FILMS BICAPA MIDÓ-PLA AMB EXTRACTE ACTIU I FIBRES CEL·LULÒSIQUES DE PALLA D'ARRÒS

RESUM

S'han obtingut i caracteritzat films bicapa de midó de dacsa, reforçat o no amb 3% de fibres cel·lulòsiques de palla d'arròs, i PLA amb i sense 6% d'extracte actiu obtingut també de la palla d'arròs, amb capacitat antioxidant. S'han caracteritzat les seues propietats de barrera a l'oxigen i vapor d'aigua, propietats mecàniques i òptiques a diferents temps d'emmagatzematge. S'ha analitzat la influència de les fibres i l'extracte actiu sobre les propietats de les monocapas, així com sobre les propietats de les diferents combinacions bi-capa. La incorporació de fibres als films de midó va reforçar la seua resistència mecànica i va millorar la seua capacitat de barrera al vapor d'aigua i a l'oxigen. L'extracte actiu va reduir lleugerament la resistència mecànica i l'extensibilitat a les pel·lícules de PLA, però va millorar la seua capacitat de barrera a l'oxigen. Aquestes millores es van reflectir també en les bicapes, encara que va haver-hi canvis associats a la migració entre capes dels compostos de baix pes molecular presents en cadascuna d'elles. Els canvis en les propietats mecàniques i de barrera ocorreguts en els films durant 5 setmanes d'emmagatzematge, van revelar modificacions estructurals en les matrius polimèriques, que van ser més notables en les capes de midó, tant en monocapa, com en bicapes. Aquests canvis van potenciar la capacitat de barrera dels films, van augmentar la rigidesa i la resistència a la fractura, però van disminuir l'extensibilitat, amb molt poc impacte en les propietats òptiques dels films. Les bicapes amb propietats millorades, per la incorporació de fraccions de la palla d'arròs, tenen un gran potencial per a la seua utilització en l'envasament actiu sostenible d'aliments, alhora que permeten la valorització de la palla, produint d'un material de valor en el mercat.

Paraules clau: Capacitat antioxidant; capacitat de reforç; extracte fenòlic; palla d'arròs; propietats mecàniques; capacitat de barrera; color; transparència, estabilitat.

PHYSICAL PROPERTIES AND STABILITY OF STARCH-PLA BILAYER FILMS WITH ACTIVE EXTRACT AND RICE STRAW CELLULOSIC FIBERS

ABSTRACT

Bilayer films with corn starch films, reinforced or not with 3% cellulosic fibres from rice straw, and PLA, with and without 6% active extract also obtained from rice straw, with antioxidant capacity, have been obtained and characterised. Their oxygen and water vapour barrier properties, mechanical and optical properties at different storage times have been measured. The influence of the fibres and the active extract on the properties of the monolayers, as well as on the properties of the different bi-layer combinations, has been analysed. The addition of fibres to the starch films enhanced their mechanical strength and improved their barrier capacity to water vapour and oxygen. The active extract slightly reduced the mechanical strength and extensibility of PLA films, but improved their oxygen barrier capacity. These improvements were also reflected in the bilayers, although there were changes associated with the interlayer migration of the low molecular weight compounds present in each layer. The changes in mechanical and barrier properties that occurred in the films throughout 5 weeks of storage revealed structural modifications in the polymeric matrices, which were more noticeable in the starch layers, both in monolayers and bilayers. These changes enhanced the barrier capacity of the films, increased their stiffness and resistance to fracture, but decreased their extensibility, with little impact on their optical properties. The bilayers with improved properties, due to the incorporation of rice straw fractions, have great potential for use in sustainable active food packaging, while at the same time allowing for the valorisation of the straw, producing a valuable material on the market.

Keywords: Antioxidant capacity; reinforcing capacity; phenolic extract; rice straw; mechanical properties; barrier capacity; color; transparency, stability.

Autor: Pedro Martínez Aguado

Tutor: Amparo Chiralt Boix

Cotutor experimental: Pedro Vieira de Freitas

Valencia, Septiembre de 2022

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer a Amparo y Pedro, tutora y cotutor, por darme la oportunidad, por la paciencia y por lo aprendido en este trabajo de final de grado. Ha sido un placer haberlo realizado con ellos.

Gracias también a todos los profesores que he tenido durante estos 4 años por el compromiso con el aprendizaje de sus alumnos y a los compañeros de clase, de donde saco grandes amigos.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUCCIÓN..... | 8 |
| 2. OBJETIVO..... | 11 |
| 3. MATERIALES Y MÉTODOS..... | 11 |
| 3.1 MATERIALES..... | 11 |
| 3.2 FRACCIONES CELULÓSICAS Y ACTIVAS DE LA PAJA DE ARROZ..... | 11 |
| 3.3 PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS..... | 12 |
| 3.3.1 Monocapas de almidón..... | 12 |
| 3.3.2 MONOCAPAS DE PLA..... | 13 |
| 3.4 PREPARACIÓN DE BICAPAS A BASE DE MONOCAPAS DE PLA Y ALMIDÓN..... | 13 |
| 3.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS FILMS..... | 14 |
| 3.5.1 Caracterización de las propiedades barrera de los films..... | 14 |
| 3.5.1.1 Permeabilidad al vapor de agua..... | 14 |
| 3.5.1.2 Permeabilidad al oxígeno..... | 16 |
| 3.5.2 Caracterización de las propiedades mecánicas..... | 16 |
| 3.5.3 Propiedades ópticas de los films: color y transmitancia UV-Vis..... | 17 |
| 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 18 |
| 4.1 PROPIEDADES BARRERA DE LOS FILMS..... | 18 |
| 4.2 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS FILMS..... | 22 |
| 4.3 PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS FILMS..... | 25 |
| 5. CONCLUSIONES..... | 28 |
| 6. BIBLIOGRAFÍA..... | 29 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Imagen del extracto en polvo y fibras de celulosa utilizados en el estudio..... | 12 |
| Figura 2. Copas de Permeabilidad de Payne..... | 15 |
| Figura 3. Espectros de transmitancia interna (Ti) de las monocapas (TPS, TPScf, PLA, PLAes) y las bicapas (PLA-TPS, PLA-TPScf, PLAes-TPS, PLAes-TPScf) y aspecto visual de los films tras 1 (a) y 5 (b) semanas a 25 °C y 53 % humedad relativa..... | 25 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Permeabilidad al vapor de agua (WVP) y al Oxígeno (OP) de los films monocapas y bicapa acondicionados a 25 °C y 53 % de humedad relativa tras 1 y 5 semanas de almacenamiento..... | 21 |
| Tabla 2. Propiedades mecánicas (TS: tensión máxima, EL: elongación, ME: módulo elástico) de los films monocapa y bicapa en acondicionamiento a 25 °C y 53 % de humedad relativa tras 1 y 5 semanas..... | 24 |
| Tabla 3. Coordenadas de color (L^* , C_{ab}^* y h_{ab}^*) de los films acondicionados tras 1 y 5 semanas a 25 °C y 53 % humedad relativa..... | 27 |

1. INTRODUCCIÓN

Es sabido que nuestro planeta necesita un cambio drástico en el aprovechamiento de residuos y, hoy en día, todo el mundo es consciente de los constantes cambios que está sufriendo a consecuencia del mal cuidado y la sobreexplotación que se hace del mismo. El cambio climático, la alta contaminación y el agotamiento de recursos es una realidad a la vista de todos y sus consecuencias son cada día más notables. La desertificación, las sequías, las inundaciones y los eventos climáticos tienen una tendencia preocupantemente creciente (Boyero et al., 2020). Todo ello nos obliga a encontrar soluciones para evitar catástrofes naturales en un futuro, por ello actuar en una 'economía circular' no es una opción sino un compromiso para proteger el planeta.

En el ámbito agroalimentario, es necesario mejorar la gestión de residuos agrícolas que se generan en gran cantidad en los campos de cultivo. La superficie destinada al cultivo de arroz en España en 2018 fue de 105.012 ha, con una producción de 808.167 toneladas solo por detrás de Italia en la Unión Europea. Por cada kg de arroz se genera 1,5 kg de paja, cuyo aprovechamiento es esencial para valorizar el producto (Nora Martínez et al. 2018). Este trabajo se centra específicamente en la valorización de la paja de arroz. Generalmente los residuos sólidos sobrantes de la recolección de cultivos como la paja de arroz no se reintegran a las actividades agrícolas y se queda en el campo para ser quemada indiscriminadamente por parte de los agricultores, lo que provoca contaminación atmosférica y malos olores. Este procedimiento fue prohibido por la Comisión Europea por los posibles daños medioambientales, emisiones de CO₂ a la atmósfera e incluso problemas para la salud. Por lo tanto, desde la administración autonómica se ha ido restringiendo la práctica en los últimos años.

La paja de arroz posee alto contenido en sílice, y escaso contenido nutricional, lo que la hace no apta para el consumo como alimento para animales. Además, su almacenamiento es complicado ya que se debe vigilar muy bien la humedad para evitar procesos de auto ignición que puedan acabar en incendios. También resulta dificultoso su troceado, debido al alto contenido en fibra y celulosa (Paula Jorda et al. 2019). Por ello, su valorización no tiene muchas posibilidades ya que ciertas características intrínsecas del material no lo favorecen. No obstante, el alto contenido en celulosa puede aprovecharse para la obtención de materiales de refuerzo o papel. Así mismo, los compuestos antioxidantes de la paja podrían extraerse, mediante técnicas de extracción limpias, para su utilización en diferentes ámbitos como la industria alimentaria o farmacéutica. En particular, su inclusión en materiales de envasado biodegradables podría permitir la obtención de envases activos para alargar la vida útil de los alimentos de forma sostenible y segura. Con, se valorizaría el residuo (paja) y se reducirían las pérdidas de alimentos por deterioro, durante la distribución y consumo, mediante un envasado sostenible.

Los envases activos para alimentos son una tecnología conocida que incorpora aditivos a los materiales de envasado para preservar o mejorar la calidad de los alimentos envasados, así como para reducir el riesgo de contaminación y de enfermedades asociadas al consumo de alimentos en

mal estado (Baghi et al., 2022; García Ibarra et al., 2016). La estrategia seguida en este tipo de envases se basa en la liberación de los compuestos activos desde el envase al espacio de cabeza o a la superficie del alimento, preservando o mejorando su vida útil a lo largo del almacenamiento. Por otro lado, la utilización de materiales biodegradables o compostables en la obtención de envases activos constituye una solución, junto al reciclaje, al complejo problema de la contaminación medioambiental con plásticos no degradables. En general, los materiales biodegradables tienen mucho más valor, pero suelen presentar peores propiedades funcionales que los de plásticos sintéticos de origen petroquímico convencionales. El uso de un único polímero no satisface los requisitos de envasado de muchos alimentos. No obstante, la incorporación de agentes de refuerzo y aditivos procedentes de recursos renovables a las matrices poliméricas, junto a la obtención de sistemas multicapa biodegradables, representan alternativas viables para desarrollar materiales de envasado adecuados y sostenibles para los sistemas alimentarios (Anukiruthika et al., 2020; Wang et al., 2022).

La paja de arroz es un material lignocelulósico formado aproximadamente por un 37 % de celulosa, un 20 % de hemicelulosa, un 20 % de lignina y un 17 % de cenizas (Freitas et al., 2022). La extracción acuosa de la paja de arroz permite obtener fracciones ricas en fenoles (225-486 mg de ácido gálico equivalente.100 g⁻¹ paja) (Menzel et al. 2020; Freitas et al, 2020), con alta capacidad antioxidante, siendo los compuestos fenólicos mayoritarios los ácidos. ferúlico, p-cumárico y protocatecuico. Así mismo, el blanqueado del residuo de la extracción permite obtener fibras de celulosa (Freitas et al., 2022; Jiang & Hsieh, 2013). Con estos materiales y polímeros biodegradables como el almidón o el PLA, se han obtenidos materiales activos reforzados, con propiedades mejoradas para su uso en el envasado alimentario, desde un enfoque ecológico, utilizando fuentes renovables y con capacidad de biodegradación.

Así, Freitas et al. (2020) utilizaron un método combinado ecológico para extraer compuestos bioactivos de la paja de arroz, aplicando ultrasonidos antes de la etapa de extracción por calentamiento a reflujo en agua. Por otro lado, el residuo sólido de la extracción fue blanqueado para obtener fibras de celulosa que mostraron una buena capacidad de refuerzo en películas de almidón (Freitas et al., 2022). Por lo tanto, el fraccionamiento de materiales lignocelulósicos como la paja de arroz tiene un gran potencial de aplicación para obtener agentes bioactivos y de refuerzo, útiles para mejorar las funciones de los polímeros biodegradables para aplicaciones en el envasado de alimentos, añadiendo valor, tanto a los residuos agroalimentarios, como a los materiales de envasado.

Los laminados multicapa de polímeros biodegradables permiten tener propiedades de barrera adecuadas, que los materiales se complementan para actuar como una barrera eficaz contra las condiciones ambientales (vapor de agua y oxígeno) que causan el deterioro de los alimentos (Kaiser et al., 2017). Los laminados deben ser materiales de envasado con propiedades funcionales mejoradas con respecto a las capas individuales, como propiedades mecánicas mejoradas, buena barrera al oxígeno y al vapor de agua (Anukiruthika et al., 2020; Kaiser et al., 2017). Para ello la combinación de polímeros biodegradables hidrofílicos (con alta barrera al oxígeno) con

hidrofóbicos (con alta barrera al vapor de agua) es clave para el rendimiento funcional de estos (Wang et al., 2022). En este sentido, el almidón es un biopolímero semicristalino de naturaleza hidrofílica que da lugar a láminas termoplásticas con excelentes prestaciones de barrera al oxígeno, pero con alta permeabilidad al vapor de agua y solubilidad en agua (Galdeano et al., 2009; Ghanbarzadeh et al., 2011). Por el contrario, el poli (ácido láctico) (PLA) es un poliéster biodegradable de base biológica, de naturaleza hidrofóbica, que tiene buenas propiedades mecánicas, capacidad de barrera al vapor de agua y capacidad de sellado térmico, pero presenta una baja capacidad de barrera al oxígeno (Avérous et al., 2001).

Por lo tanto, las películas de almidón y PLA son perfectamente complementarias para producir laminados con propiedades funcionales mejoradas para aplicaciones alimentarias, en las que la capa de PLA debería ser la cara de contacto con el alimento en alimentos húmedos. (Muller et al., 2017) ya prepararon con éxito películas bicapa basadas en PLA amorfo y almidón de yuca incorporando cinamaldehído en la capa de PLA. Los autores reportan de una buena adhesión entre capas y de una notable mejora de las propiedades mecánicas y de barrera con respecto a las películas monocapa. Estos laminados deben mantener la estabilidad con el tiempo de sus propiedades para asegurar su vida útil durante su comercialización en el mercado.

2. OBJETIVO

El objetivo de este estudio fue producir películas bicapa biodegradables a base de PLA y almidón de maíz, incorporando extracto bioactivo y fibras de celulosa obtenidas de paja de arroz y verificar y analizar su funcionalidad a lo largo del tiempo. Para ello, las películas se analizaron en cuanto las propiedades de barrera, mecánicas, ópticas a diferentes tiempos desde su obtención, para determinar su vida útil en el mercado.

Así pues, con el material de envase obtenido a partir de compuestos procedentes de la paja de arroz, se posibilita, tanto la valorización del residuo como el aumento de la vida útil del alimento por la capacidad antioxidante del extracto incorporado al material biodegradable utilizado.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Materiales

El PLA amorfo 4060D, con un peso molecular medio de 106.226 D y una densidad de 1,24 g/cm³ fue suministrado por Natureworks (EE.UU.). El almidón de maíz (27% de amilosa) se compró a Roquette (Roquette Laisa, España). El poli (etilenglicol) (PEG1000) y el clorito sódico fueron obtenidos por Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EE.UU.). El glicerol, el ácido acético, el carbonato de sodio (Na₂CO₃), el pentóxido de di-fósforo (P₂O₅) y el nitrato de magnesio (Mg(NO₃)₂) fueron suministrados por PanReac Química S.L.U. (Castellar del Vallés, España). El ácido gálico, el reactivo Folin-Ciocalteu (2 N), el metanol (pureza > 99,9), el 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo (DPPH), el clorito sódico, el ácido 2-tiobarbitúrico (pureza > 98 %) y el 1,1,3,3-tetrametoxipropano fueron suministrados por Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). El yodo (99,5 % de pureza) se compró a Acros Organics® (Geel, Bélgica).

3.2 Fracciones celulósicas y activas de la paja de arroz

Una vez obtenida la paja de los cultivos de arroz (variedad J. Sendra) de la Albufera (Valencia) se procedió a su secado, molienda y tamizado (partículas inferiores a 0,5 mm), para someterla al proceso de extracción donde se obtendrán el extracto acuoso y las fibras de celulosa. Ambos productos (extracto y fibras) fueron suministrados por el grupo de investigación del Instituto de Ingeniería de Alimentos para la realización del trabajo.

El extracto acuoso se obtuvo según lo descrito por Freitas et al. (2020) aplicando un método combinado de calentamiento a reflujo en agua con pretratamiento (30 min) de ultrasonidos, utilizando una proporción paja: agua destilada de 1:20 (p/v). Este extracto activo (EA) presentó un contenido en fenoles de 37 mg GAE/g extracto (Freitas et al., 2020).

Por otro lado, las fibras de celulosa se obtuvieron a partir del residuo insoluble en agua, tal y como describen Freitas et al. (2022).



Figura 1. Imagen del extracto en polvo y fibras de celulosa utilizados en el estudio

3.3 Preparación de las películas

Inicialmente se obtuvieron los films monocapa de PLA (con y sin extracto incorporado activo: EA) y de almidón (con y sin fibras) por mezclado en fundido y termocompresión y después se obtuvieron las bicapas por termocompresión de una capa de almidón y otra de PLA.

3.3.1 Monocapas de almidón

Se realizó un acondicionamiento previo del almidón (en P_2O_5 a 25° durante 5 días) para eliminar su contenido en agua. Una vez acondicionado, se mezcló manualmente con un plastificante, glicerol al 30% respecto a la masa del polímero para obtener el film S. Para el film con fibras de celulosa (TPScf), estas se incorporaron al 3% respecto a la masa de almidón. Las mezclas se realizaron en un mezclador interno donde la dispersión es calentada y mezclada a 130°C a 50 rpm durante 10 minutos. La masa obtenida del mezclador se molió y se acondicionó a 25 °C y 53 % de humedad relativa (HR) durante una semana.

Para la formación de los films, las partículas acondicionadas (4 g por lámina) se termo-moldearon por compresión en la prensa hidráulica con las siguientes condiciones: un precalentamiento a 160 °C durante 3 min, compresión a 30 bares y 160 °C durante 2 min, seguida de 130 bares y 160 °C durante 6 min, y, por último, un enfriamiento final a 80 °C.

Obtenidas las películas, tanto de TPS como de TPScf, se acondicionaron en una cámara con solución sobresaturada de $Mg(NO_3)_2$ a 30 °C y 53% HR, durante una semana, o 5 semanas, hasta su caracterización.

3.3.2 Monocapas de PLA

Los pellets de PLA amorfo se acondicionaron en P_2O_5 durante dos días para eliminar el agua residual y evitar la hidrólisis durante el calentamiento.

Se obtuvieron films de PLA con 8 % de PEG1000, respecto a la masa de polímero, como plastificante (PLA) y con 6 % en peso de extracto activo (PLA-EA), con respecto al peso de PLA.

Inicialmente se mezclaron los componentes de la película en un vaso de precipitados y luego se mezclaron en fundido, utilizando el mezclador interno (HAAKETM PolyLabTM QC, Thermo Fisher Scientific, Karlsruhe, Alemania) a 160 °C y 50 rpm durante 6 minutos. A continuación, la mezcla sólida se molió en frío (IKA, modelo M20, Alemania) para obtener el polvo que moldeó en films por termocompresión con la prensa hidráulica (modelo LP20, Labtech Engineering, Tailandia). El polvo (3 g por film) se colocó en láminas de teflón y se termoformaron mediante precalentamiento a 160 °C durante 3 minutos, compresión a 100 bares a 160 °C durante 3 minutos y enfriamiento final a 80 °C.

3.4 Preparación de bicapas a base de monocapas de PLA y almidón

Para la preparación de bicapas a partir de las monocapas previamente obtenidas, se combinaron: la de almidón (TPS o TPScf) con la de ácido poliláctico (PLA o PLA-E). Las películas bicapa se prepararon por termocompresión de las dos capas correspondientes mediante calentamiento a 120 °C durante 2 minutos, termocompresión a 10 bares y 120 °C durante 3 minutos y posterior enfriamiento a 70 °C, en la prensa hidráulica previamente descrita con. Las bicapas obtenidas se acondicionaron a 25 °C y 53 % de HR hasta su caracterización.

Las 8 muestras estudiadas corresponden a las siguientes mono o bicapa:

- | | |
|----------------|--|
| 1. TPS | Almidón |
| 2. TPScf | Almidón-Fibras de celulosa |
| 3. PLA | Ácido poliláctico |
| 4. PLAes | Ácido poliláctico-Extracto activo |
| 5. TPS-PLA | Almidón-PLA |
| 6. TPS/PLAes | Almidón/Ácido poliláctico-Extracto activo |
| 7. TPScf/PLA | Almidón-Fibras de celulosa/Ácido poliláctico |
| 8. TPScf/PLAes | Almidón-Fibras de celulosa/Ácido poliláctico-Extracto activo |

3.5 Caracterización de los films

Una vez obtenidas todas las mono y bicapas se procedió a caracterizar sus propiedades mecánicas, de barrera y ópticas a 1 y 5 semanas de acondicionamiento para validar la estabilidad de las propiedades con el tiempo.

3.5.1 Caracterización de las propiedades de barrera de los films

Las propiedades de barrera de un envase son fundamentales para la conservación de los alimentos. Si el envase es muy permeable a las sustancias del medio exterior provocará una rápida degradación del alimento. Específicamente, son muy importantes la permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno.

3.5.1.1 Permeabilidad al vapor de agua

Para determinar la permeabilidad al vapor de agua (PVA) de los films se utilizó un método gravimétrico que consiste en someter los films a un gradiente de humedad relativa y controlar el transporte de agua a través del cambio de peso de la muestra con el tiempo. Para ello, las películas se cortaron en forma de círculo ($\varnothing = 3,5$ cm) y se colocaron en copas circulares de permeabilidad Payne (Figura 2) (Elcometer SPRL, Hermelle/s Argenteau, Bélgica) a las que se les añade en la parte inferior agua destilada (5 ml). Las copas se introdujeron en un desecador a 25 °C, con 53 % de HR (utilizando una solución sobresaturada de $Mg(NO_3)_2$) Las copas se pesaron periódicamente (ME36S, Sartorius, ± 0.00001 g, Fisher Scientific, Hampton, NH, EE.UU.), cada 2 h durante **72 h**.

De la pendiente de la recta de pérdida de peso vs. Tiempo, se determinó la tasa de transmisión de vapor agua (WTR) y, a partir de esta la permeabilidad al vapor agua (WVP), teniendo en cuenta el grosor medido de las películas.

De la pendiente de la recta de pérdida de peso vs. Tiempo, se determinó la tasa de transmisión de vapor agua (WVTR) y, a partir de esta la permeabilidad al vapor agua (WVP), teniendo en cuenta el grosor medido de las películas, según las ecuaciones **1 y 2**.

$$WVTR = \frac{J}{A} \quad (1)$$

$$WVP = \frac{WVTR \cdot L}{P_{w1} - P_{w2}} \quad (2)$$

Donde:

A = Área del film (m²)

J = Pendiente de la gráfica de masa frente a tiempo (g/h)

L = Espesor de la película (mm)

P_{w1} = Presión parcial de vapor de agua bajo el film (kPa)

P_{w2} = Presión parcial de vapor de agua encima del film (kPa)



Figura 2. Copas de Permeabilidad de Payne

3.5.1.2 Permeabilidad al oxígeno

La permeabilidad al oxígeno (PO) de las películas se midió según el método estándar ASTM D3985-05 (2005) con un equipo de medida de la transmisión de oxígeno (Analizador de permeación de oxígeno (*Oxygen permeation analyzer 8101e Systech Illinois*). Se determinó la tasa de transmisión de oxígeno a través de las películas (de 50 cm²), cada 15 minutos, hasta alcanzar el equilibrio. Para cada tratamiento, las mediciones se realizaron por triplicado. Las medidas se realizaron a una HR de 53%. La permeabilidad al oxígeno se calculó a partir de la tasa de transmisión de oxígeno, el espesor y la presión parcial de oxígeno en el instrumento.

3.5.2 Caracterización de las propiedades mecánicas

Para el análisis de las propiedades mecánicas de los films se cortaron 8 rectángulos de films (25 mm x 100 mm) para cada formulación diferente, que fueron sometidos a un ensayo de extensión en una prensa universal de ensayos mecánicos (modelo TA.XTplus, Stable Micro Systems, Haslemere, Inglaterra). Para ello, se sujetaron con las pinzas standard de la prensa, con una separación de 50 mm y se llevó a cabo la extensión a una velocidad de elongación de 50 mm.min⁻¹ hasta la fractura del film. Se obtuvieron las curvas fuerza distancia que se convirtieron en curvas de tensión-deformación de Henky, según la norma ASTM D882 (ASTM, 2012), (ecuaciones **3 y 4**). A partir de estas se determinaron el módulo de elasticidad (EM) y la resistencia a la tracción (TS) y la elongación en el punto rotura (E).

$$\sigma(t) = \frac{F(t)}{S(t)} = \frac{F(t) \cdot (L_0 + d(t))}{b \cdot e \cdot L_0} \quad (3)$$

$$\varepsilon_H = \ln \left[\frac{L_0 + d(t)}{L_0} \right] \quad (4)$$

Siendo:

σ = Esfuerzo (MPa)

ε = Deformación de Hencky (Adimensional)

F (t) = Fuerza registrada por el equipo (N)

L₀ = Longitud inicial del film (m)

d (t) = Distancia registrada por el equipo (m)

e = Espesor medio del film (m)

b = Anchura del film (m)

3.5.3 Propiedades ópticas de los films: color y transmitancia UV-Vis

Las propiedades ópticas de las películas se analizaron según la teoría de Kubelka-Munk de la dispersión múltiple utilizando un espectrocolorímetro (CM-3600d, Minolta Co., Japón) Esta teoría se basa en que la luz que incide en un producto translúcido puede ser absorbida o dispersada en función del coeficiente de absorción (K) y el coeficiente de dispersión (S) del material.

Se obtuvieron los espectros de reflexión de las películas sobre fondo blanco (R) de reflectancia conocida (R_g) y fondo negro (R_o) entre 400 y 700nm con el espectrocolorímetro para determinar la transmitancia interna (T_i) y la reflectancia infinita (R_∞), según las ecuaciones 5 a 8. A partir de los espectros R_∞ se calcularon la coordenadas de color de las películas: L* (luminosidad), a* (rojo-verde) y b* (amarillo-azul), utilizando un iluminante D65 y un observador de 10°. El croma (C_{ab}*) y el ángulo de tonalidad (h_{ab}*) se obtuvieron a partir de las coordenadas de color a* y b* mediante las ecuaciones 8 a 9. Las mediciones se realizaron seis veces para cada muestra. La diferencia total de color (ΔE*) de cada film debida al tiempo de almacenamiento (5 semanas) con respecto al tiempo inicial se determinó según la ecuación 11.

$$a = R + \left(\frac{R_0 - R + R_g}{R_0 \cdot R_g} \right) \quad (5)$$

$$b = \sqrt{a^2 - 1} \quad (6)$$

$$R_\infty = a - b \quad (7)$$

$$T_i = \sqrt{(a - R_0)^2 - b} \quad (8)$$

$$C_{ab}^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (9)$$

$$h_{ab}^* = \arctan \left[\frac{a^*}{b^*} \right] \quad (10)$$

$$\Delta E^* = (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \quad (11)$$

Donde $\Delta L^* = L^* - L_0^*$; $\Delta a^* = a^* - a_0^*$; $\Delta b^* = b^* - b_0^*$; y L_0^* , a_0^* , y b_0^* son las coordenadas de color de los films en el tiempo inicial.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Propiedades barrera de los films

Las propiedades de barrera al oxígeno (OP) y al vapor de agua (WVP) de las monocapas y bicapas tras 1 y 5 semanas de almacenamiento se muestran en la Tabla 1. Las monocapas de PLA presentan una alta permeabilidad al oxígeno, pero una gran capacidad de barrera frente al vapor de agua. Hosseini et al. (2016) encontraron valores similares de WVP y OP para los films basados en PLA. Las monocapas de almidón, sin embargo, mostraron una buena capacidad de barrera al oxígeno, que se vio reforzada por la incorporación de fibras, así como una permeabilidad al vapor de agua superior a la del PLA. La incorporación de extracto de paja de arroz en la monocapa de PLA (PLAes) y de fibras en la película de almidón (TPScf) provocó una disminución del 7 % y 26 %, respectivamente, en los valores de OP, con respecto a sus correspondientes films control. El extracto activo posee componentes hidrofílicos que al interaccionar con la matriz de PLA podría disminuir la solubilidad o afinidad química de las moléculas de oxígeno en la matriz, afectando a su permeabilidad. Además, es posible que los compuestos fenólicos antioxidantes ejerzan un efecto secuestrante de las moléculas de oxígeno, proporcionando un efecto adicional de barrera al oxígeno a las películas. Aunque la presencia de componentes hidrofílicos aumente la polaridad de la matriz de PLA, la incorporación de un 6 % de extracto no fue suficiente para promover un incremento significativo ($p > 0,05$) en los valores de WVP de las monocapas activas. Por otra parte, la presencia de fibras de celulosa aumentó el factor de tortuosidad para la transferencia de masa de las películas de almidón, limitando así la tasa de difusión del oxígeno y vapor de agua a través de la matriz polimérica ($p < 0,05$) y potenciando la capacidad de barrera de los films de almidón (Freitas et al., 2021).

Respecto a las bicapas, se observó una notable mejora en la capacidad de barrera global del material respecto a los films monocapa. Este resultado refleja la consecución del objetivo del desarrollo propuesto de obtención de bicapas basadas en materiales con propiedades funcionales complementarias. Es decir, combinar el efecto barrera del almidón al oxígeno con el del PLA al vapor de agua, para disminuir ambas permeabilidades al vapor de agua y oxígeno en el material laminado. Las bicapas presentaron, por un lado, valores de WVP similares a los de las monocapas de PLA, y, por otro lado, los valores de OP más cercanos a

los de las películas de almidón. Esto concuerda con la teoría de la laminación, que establece que las propiedades de barrera de un sistema multicapa se acercan más a las de la monocapa con mayor capacidad de barrera (Siracusa, 2012).

La incorporación del extracto en las películas de PLA provocó un ligero aumento de los valores de WVP respecto a los valores esperados en las bicapas de PLAes-TPS y PLAes-TPScf). Estas diferencias con respecto a los valores esperados fueron mayores para la WVP que para el OP, lo que sugiere mayores cambios en la capa limitante de PLA para la transferencia de agua durante la etapa de termoadhesión. Los ácidos fenólicos del extracto de RS podrían promover la hidrólisis parcial de las cadenas de PLA durante el termoprocesamiento, principalmente durante la termocompresión con las películas de almidón, que contienen agua. Esto alteraría las fuerzas entre cadenas de la red polimérica, favoreciendo la difusión del vapor de agua a través de las películas. En cuanto a la barrera de oxígeno, los valores de OP de todas las bicapas fueron notablemente inferiores ($p < 0,05$) a los de las monocapas de PLA, y próximos a los valores de OP de las películas de almidón. La presencia de extracto (PLAes-TPS) o de CF (PLA-TPScf) en las bicapas tuvo un efecto similar de disminución de los valores de OP, con respecto a la del laminado PLA-TPS (alrededor del 41 % y 46 %, respectivamente), mientras que no se observó un efecto aditivo para la bicapa de PLAes-TPScf.

El estudio de la funcionalidad de los films a lo largo del tiempo de almacenamiento es relevante en el desarrollo de materiales de envasado de alimentos, ya que es posible obtener información sobre su estabilidad y los cambios estructurales que pueden sufrir los polímeros en condiciones de almacenamiento y transporte. Estas modificaciones pueden repercutir directamente en las propiedades funcionales del envase, afectando así a su capacidad para proteger y mantener la calidad del alimento envasado. En este sentido, también se evaluaron las propiedades funcionales de las mono y bicapas tras 5 semanas de almacenamiento.

A excepción de las monocapas de PLA, se observó que el tiempo afectó significativamente a la permeabilidad de las monocapas de almidón, así como a todas las bicapas de almidón-PLA ($p < 0,05$). Los valores de WVP y OP disminuyeron después de 5 semanas, lo que puede estar relacionado con una reorganización de las cadenas de polímeros, principalmente para las capas de almidón. La recristalización o retrogradación del almidón se produce cuando, tras

el proceso de gelatinización, las cadenas de amilosa, a mayor velocidad que las de amilopectina, se agregan a través de las dobles hélices, formando zonas cristalinas estabilizadas por puentes de hidrógeno (Wang et al., 2015). Como consecuencia de este reordenamiento entre cadenas, la estructura de las películas de almidón se vuelve más compacta, lo que reduce la difusión molecular, tanto del vapor de agua como del oxígeno, a través de las películas. La incorporación de fibras de celulosa afectó a la tasa de retrogradación del almidón, ya que la monocapa reforzada con CF (TPScf) presentó una mayor variación del valor OP que la película de TPS de control (57 % frente a 44 %). Además del efecto de compactación de las cadenas de almidón causado por la retrogradación, la matriz reforzada (TPScf) también exhibe un mayor factor de tortuosidad, lo que disminuye aún más sus valores de OP.

Aunque a un ritmo menor que el almidón, las cadenas de PLA también pueden sufrir una reorganización con el tiempo, lo que se conoce como envejecimiento físico. Este proceso es un fenómeno natural que afecta a las propiedades físicas de la fase amorfa de los polímeros vítreos o parcialmente vítreos. El envejecimiento físico de polímeros como el PLA se produce a temperaturas cercanas a la de transición vítrea (T_g) y se caracteriza por la disminución del volumen específico, la entalpía y la entropía específicas, y la disminución de la movilidad molecular. Así, este proceso puede afectar a las características funcionales de los polímeros, especialmente a las propiedades mecánicas de las películas (Ke y Sun, 2002). Aunque las monocapas de PLA, con o sin extracto activo, no mostraron cambios en sus propiedades de barrera, las bicapas exhibieron las mayores reducciones en los valores de OP cuando se les incorporó extracto activo (~60-70 %). El tratamiento térmico adicional de termoadhesión de las capas pudo haber influido, en cierta medida, en el envejecimiento físico del PLA a lo largo del tiempo. Asimismo, la presencia de componentes hidrofílicos en la matriz de PLA, que absorben un mayor contenido de humedad, o incluso la posible migración de agua de la capa de almidón a la de PLA, pueden haber influido aún más en este fenómeno de envejecimiento. Según Acioli-Moura y Sun (2008), el agua desempeña un papel importante en el envejecimiento físico de las películas de PLA y PLA/almidón, ya que puede aumentar la movilidad molecular de las cadenas de PLA y facilitar su agregación, lo que da lugar a una rápida nucleación y cristalización.

En resumen, las bicapas de almidón y PLA mostraron mejores propiedades de barrera global, en comparación con sus respectivas monocapas. La incorporación de CF y extracto activo aumentó la barrera al oxígeno debido, respectivamente, al aumento del factor de tortuosidad de la matriz de almidón y a la disminución de la solubilidad de las moléculas de oxígeno en la matriz de PLA. La CF también confirió a los films una disminución de los valores de WVP. Además, el tiempo afectó positivamente a las propiedades de barrera de las películas, lo que pudo estar asociado a modificaciones estructurales de las cadenas poliméricas, principalmente por la retrogradación del almidón. Así, las bicapas activas y reforzadas desarrolladas mostraron propiedades de barrera adecuadas para aplicarse al envasado en diferentes matrices alimentarias, para mantener su calidad y aumentar su seguridad y vida útil.

Tabla 1. Permeabilidad al vapor de agua (WVP) y al Oxígeno (OP) de los films monocapas y bicapas acondicionadas a 25 °C y 53 % de humedad relativa tras 1 y 5 semanas de almacenamiento.

| Formulación | OP ($\times 10^{14}$) ($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) | | WVP ($\text{g} \cdot \text{mm} \cdot \text{kPa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) | |
|-------------|---|--------------------------------------|---|--------------------------------|
| | S1 | S5 | S1 | S5 |
| PLA | 160 \pm 1 ^{a,1} | 152 \pm 5 ^{a,1} | 0.11 \pm 0.11 ^{e,1} | 0.09 \pm 0.01 ^{e,1} |
| PLAes | 150 \pm 5 ^{b,1} | 140 \pm 4 ^{b,1} | 0.15 \pm 0.01 ^{e,1} | 0.12 \pm 0.03 ^{e,1} |
| TPS | 9 \pm 1 ^{d,1} | 5 \pm 1 ^{c,2} | 6.32 \pm 0.19 ^{a,1} | 5.26 \pm 0.06 ^{a,2} |
| TPScf | 7 \pm 1 ^{e,1} | 3 \pm 0 ^{de,2} | 5.94 \pm 0.17 ^{b,1} | 5.12 \pm 0.09 ^{b,2} |
| PLA-TPS | 17 \pm 1 ^{c,1} | 7 \pm 0 ^{b,2} | 0.42 \pm 0.06 ^{de,1} | 0.20 \pm 0.01 ^{e,2} |
| PLA-TPScf | 9 \pm 1 ^{d,1} | 5 \pm 0 ^{c,2} | 0.24 \pm 0.09 ^{e,1} | 0.15 \pm 0.01 ^{e,2} |
| PLAes-TPS | 10 \pm 1 ^{d,1} | 4 \pm 1 ^{cd,2} | 0.87 \pm 0.12 ^{c,1} | 0.58 \pm 0.04 ^{c,2} |
| PLAes-TPScf | 10 \pm 1 ^{d,1} | 3 \pm 0 ^{d^e,2} | 0.61 \pm 0.07 ^{cd,1} | 0.41 \pm 0.02 ^{d,2} |

4.2. Propiedades mecánicas de los films

La Tabla 2 muestra los resultados de las propiedades mecánicas (resistencia a la rotura: TS, elongación a la rotura: EL y módulo de elasticidad: ME) de los films monocapa y bicapa, tras una y cinco semanas de almacenamiento.

Los valores observados para los parámetros mecánicos (TS, EL y ME) de las monocapas de almidón y PLA estuvieron dentro del rango de los reportados en trabajos anteriores (Vilarinho et al., 2021; Collazo-Bigliardi et al., 2019; Freitas et al., 2021). La presencia de extracto activo afectó negativamente a las propiedades mecánicas de las películas monocapa de PLA. Así, el film PLAes fue un 10 % menos resistente a la rotura y un 50 % menos extensible que la monocapa de PLA control. Esto se debe a las interacciones moleculares entre los componentes del extracto (compuestos fenólicos, proteínas, azúcares) y la matriz de PLA, provocando una reducción de las fuerzas entre cadenas de PLA. Asimismo, los ácidos fenólicos presentes en el extracto pueden hidrolizar las cadenas de PLA en cierta medida, lo que también contribuye a debilitar la matriz polimérica.

Por el contrario, las fibras de celulosa favorecieron en gran medida la rigidez de la matriz de almidón y su resistencia a la rotura, tal y como se reportó anteriormente por otros autores (Freitas et al. 2021; Fourati et al., 2020). En general, todas las bicapas fueron notablemente menos resistentes y rígidas que las monocapas de PLA, que es la capa más resistente, así como menos extensibles que el film TPS, que son los más extensibles. La limitación de la extensibilidad de las bicapas viene determinada por la falta de extensibilidad del PLA, aunque esta capa no impartió la resistencia esperada a las bicapas. Los cambios notables en las propiedades de tracción, con respecto a lo esperado de las monocapas, pueden atribuirse a la migración de compuestos entre las capas que afecta a las propiedades iniciales de las mismas. La hidrólisis parcial de las cadenas de PLA promovida por la difusión de agua desde la capa de TPS durante la etapa de termoadhesión podría afectar a su resistencia mecánica, con el consiguiente efecto sobre el comportamiento mecánico de la bicapa. Lim et al. (2010) sugirieron que el contenido de humedad en la resina de PLA por encima de 250 ppm puede conducir a una severa degradación hidrolítica durante el tratamiento térmico.

Las bicapas en las que el PLA contenía extracto (PLAes-TPS y PLAes-TPScf) fueron las menos resistentes a la rotura y menos extensibles ($p < 0,05$), lo que sugiere que los ácidos fenólicos

del extracto también podrían contribuir a la hidrólisis parcial y al debilitamiento de la matriz de PLA durante la termoadhesión de las monocapas. Muller et al. (2017) también reportaron una disminución de la resistencia a la rotura y la extensibilidad de bicapas basadas en PLA y almidón con cinamaldehído incorporado.

La Tabla 2 muestra que, a las 5 semanas de almacenamiento, las monocapas de almidón (TPS y TPScf) y las bicapas mostraron un aumento significativo de los valores de TS, mientras que la elongación de los films (EL) disminuyó. Además, los valores del módulo elástico de todas las películas, monocapa y bicapa, aumentaron a lo largo del tiempo. Este resultado es coherente con el observado para las propiedades de barrera, y refuerza la hipótesis de que la matriz de almidón es más susceptible a los cambios estructurales (retrogradación) que se producen con el tiempo. Los films control de almidón (TPS), en comparación con los TPScf, mostraron los mayores aumentos en los valores de TS (330 % frente a 114 %), EL (50 % frente a 25 %) y ME (220 % frente a 38 %) tras 5 semanas de almacenamiento. La reorganización estructural y progresión de las asociaciones intercadena de amilosa, asociadas a la retrogradación, condujeron a una matriz de almidón más resistente, más rígida y menos extensible. Este comportamiento se observó tanto para las monocapas como para las bicapas. La incorporación de CF y su efecto de refuerzo en la matriz, pareció limitar los efectos mecánicos de este proceso, ya que se observaron menores variaciones en las propiedades mecánicas en los films con fibras. La interacción de los polímeros que constituyen el almidón, especialmente amilosa, con las fibras pudo haber creado dominios de asociación que limitaran el progreso de la retrogradación con el tiempo. Hernández-García et al. (2021) y Sapper et al. (2019), reportaron un comportamiento mecánico similar después de 5 semanas de almacenamiento para films de almidón, con y sin diferentes tipos de gomas, y tanto en mono como en bicapas con mezclas de poliésteres (PLA; PHBV). Estos autores observaron que el almidón de maíz es aún más susceptible a la retrogradación, y en consecuencia a la alteración de sus propiedades funcionales con el tiempo, que el almidón de yuca, debido al mayor contenido de amilosa.

La monocapa de PLA incorporada con el extracto activo mostró un mayor incremento de la rigidez que el film control (15 % frente al 12 %) durante el almacenamiento debido al envejecimiento físico del polímero. La presencia del extracto en la matriz de PLA puede aumentar la movilidad molecular de sus cadenas, potenciando la reorganización de las

mismas hacia un mayor grado de compactación de la matriz, aumentando así los valores de ME. No obstante, no hubo cambios significativos en la resistencia a la fractura y la extensibilidad de las monocapas de PLA. Por tanto, los cambios observados en las bicapas son atribuibles principalmente a los procesos ocurridos en la capa de almidón.

Tabla 2. Propiedades mecánicas (TS: tensión máxima, EL: elongación, ME: módulo elástico) de los films monocapa y bicapa tras 1 y 5 semanas de almacenamiento a 25 °C y 53 % de humedad relativa.

| Formulación | TS (MPa) | | EL (%) | | ME (MPa) | |
|-------------|------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | S1 | S5 | S1 | S5 | S1 | S5 |
| PLA | 34 ± 1 ^{a,1} | 32 ± 2 ^{a,1} | 6 ± 1 ^{e,1} | 4 ± 1 ^{de,1} | 1260 ± 40 ^{a,2} | 1410 ± 50 ^{a,1} |
| PLAes | 31 ± 2 ^{b,1} | 28 ± 1 ^{b,1} | 3 ± 0 ^{f,1} | 2 ± 1 ^{e,1} | 1320 ± 80 ^{a,2} | 1520 ± 30 ^{a,1} |
| TPS | 3 ± 1 ^{g,2} | 13 ± 2 ^{de,1} | 30 ± 4 ^{a,1} | 15 ± 3 ^{a,2} | 180 ± 50 ^{c,2} | 580 ± 120 ^{c,1} |
| TPScf | 7 ± 1 ^{f,2} | 15 ± 1 ^{cde,1} | 12 ± 5 ^{cd,1} | 9 ± 2 ^{b,2} | 550 ± 20 ^{b,2} | 760 ± 190 ^{b,1} |
| PLA-TPS | 12 ± 1 ^{cd,2} | 16 ± 1 ^{cd,1} | 19 ± 5 ^{b,1} | 5 ± 1 ^{cde,2} | 560 ± 20 ^{b,2} | 840 ± 30 ^{b,1} |
| PLA-TPScf | 12 ± 1 ^{c,2} | 17 ± 1 ^{c,1} | 16 ± 3 ^{bc,1} | 6 ± 2 ^{cd,2} | 610 ± 20 ^{b,2} | 860 ± 50 ^{b,1} |
| PLAes-TPS | 8 ± 1 ^{ef,2} | 13 ± 2 ^{e,1} | 14 ± 3 ^{c,1} | 7 ± 2 ^{bc,2} | 510 ± 20 ^{b,2} | 740 ± 50 ^{b,1} |
| PLAes-TPScf | 10 ± 1 ^{de,2} | 13 ± 1 ^{e,1} | 8 ± 3 ^{de,1} | 3 ± 2 ^{de,2} | 570 ± 40 ^{b,2} | 860 ± 50 ^{b,1} |

4.3. Propiedades ópticas de los films

La Figura 1 muestra el aspecto visual de las bicapas de PLA-almidón y los espectros de transmitancia interna de todas las películas (entre 400-700 nm) después de 1 a 5 semanas de almacenamiento. Asimismo, en la Tabla 2 se dan los valores de las coordenadas de color (luminosidad, croma y tono) de las films a diferentes tiempos de almacenamiento.

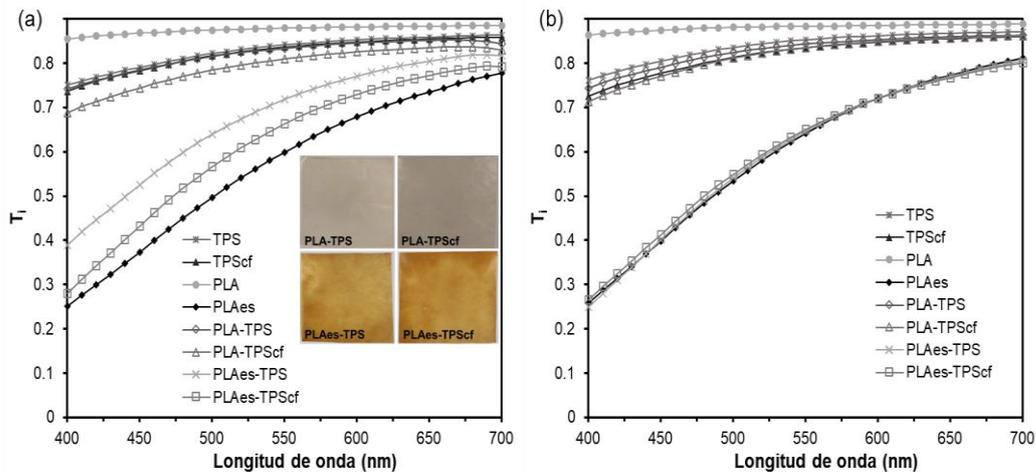


Fig. 3. Espectros de transmitancia interna (T_i) de las monocapas (TPS, TPScf, PLA, PLAes) y las bicapas (PLA-TPS, PLA-TPScf, PLAes-TPS, PLAes-TPScf) y aspecto visual de los films tras 1 (a) y 5 (b) semanas a 25 °C y 53 % humedad relativa.

Respecto a la apariencia de los films, el principal cambio que se puede observar es debido a la incorporación del extracto de la paja de arroz, por su oscura tonalidad marrón y los efectos de dispersión de la luz producidos por las partículas dispersas presentes en la matriz. Al analizar los espectros de transmitancia interna y las coordenadas de color de la semana inicial del almacenamiento, se observó que la monocapa de PLA control presentó los valores más altos de T_i y de L^* , lo que evidencia el alto grado de homogeneidad y de transparencia de la matriz polimérica, en comparación con las monocapas de almidón y las bicapas. La incorporación de extracto activo a la matriz (PLAes) provocó su oscurecimiento, lo que se refleja en los valores más bajos de L^* y de h_{ab}^* y el incremento en el valor de C_{ab}^* con respecto a la monocapa de PLA. Además, los valores de transmitancia interna se reducen drásticamente, sobre todo a longitudes de ondas bajas, pasando a tener los valores más bajos de T_i entre todas las muestras. Este comportamiento se debe a la presencia de compuestos coloreados del extracto, integrados homogéneamente o dispersos en la matriz

de PLA, que promovieron la absorción y dispersión selectiva de la luz. Por otro lado, en la monocapa de almidón, al incorporarse las fibras (TPScf), no se observaron cambios significativos de T_i o en las coordenadas de color, a pesar de los posibles cambios en el índice de refracción dentro de la matriz polimérica con fibras dispersas. Resultados similares fueron encontrados por Fourati et al. (2020) y Benito-González et al. (2019) para películas de almidón reforzadas con diferentes fracciones celulósicas.

Las bicapas presentaron coloración y aspecto visual similar a las de las monocapas constituyentes. Las bicapas con extracto (PLAes-TPS y PLAes-TPScf) fueron similares a la película de PLAes, ya que las características del extracto tienen una gran influencia en la coloración y T_i . No obstante, la ausencia de fibras en la capa de almidón (PLAes-TPS) provocó que las películas exhibieran mayor luminosidad, menor saturación de color y mayor transmitancia interna que cuando las fibras estuvieron presentes (PLAes-TPScf). Esto sugiere que la capa de almidón atenuó los efectos de color del extracto de paja, principalmente cuando no contenía fibras.

Por otro lado, las bicapas sin extracto (PLA-TPS y PLA-TPScf) mostraron propiedades ópticas similares a las películas de almidón. Entre estas formulaciones también hubo diferencias ópticas. Las bicapas de PLA sin extracto con TPScf (PLA-TPScf) fueron menos transparentes que las de TPS, exhibiendo un color más oscuro y saturado. Por lo tanto, las diferencias en las interacciones de la luz en las bicapas afectaron a su color y transparencia, estando afectadas por los cambios estructurales promovidos por la etapa de termoadhesión.

Al analizar el efecto del tiempo sobre las propiedades ópticas de las diferentes formulaciones, se observó que el color de los films mono y bicapas no se vio afectado durante las cinco semanas. Todas las coordenadas de color evaluadas fueron estables con el tiempo, lo que sugiere cierta estabilidad de los componentes de las muestras, especialmente los del extracto, que son responsables del color marrón de los films activos. Análogamente, tanto las monocapas de PLA y almidón como las bicapas sin extracto activo no mostraron cambios en su perfil de transmitancia interna tras 5 semanas de almacenamiento. Sin embargo, el tiempo afectó al comportamiento de la transmitancia de la luz de las bicapas activas (PLAes-TPS y PLAes-TPScf). Las bicapas con extracto mostraron una notable disminución en la transmitancia interna, lo que sugiere cambios en la estructura polimérica

con el tiempo. Además, dado que las monocapas de PLA (con y sin extracto) y almidón (con y sin fibras) no presentaron cambios en la transmitancia interna, este resultado corrobora que el proceso de termoadhesión afectó más a las bicapas activas.

Entre las bicapas activas, se observó que la PLAes-TPS fue la que sufrió una mayor disminución de los valores de T_i . Esto puede deberse a la diferente susceptibilidad a la retrogradación del almidón en la matriz con (TPScf) y sin (TPS) fibras, como se mencionó anteriormente. Asimismo, durante el proceso de laminación, la presencia de extracto pudo haber promovido una hidrólisis parcial de las cadenas de PLA más severa que en los films control de PLA, lo que aumentaría la movilidad molecular de sus cadenas, favoreciendo así el envejecimiento físico. Además, la mayor hidrofiliidad de la matriz activa de PLA también pudo afectar a la reorganización y compactación de la estructura molecular del PLA, disminuyendo así la transmisión de luz.

Tabla 3. Coordenadas de color (L^* , C_{ab}^* y h_{ab}^*) de los films acondicionados tras 1 y 5 semanas a 25 °C y 53 % humedad relativa.

| Formulación | L^* | | C_{ab}^* | | h_{ab}^* | |
|-------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| | S1 | S5 | S1 | S5 | S1 | S5 |
| PLA | 90.7 ± 0.2 ^{a,1} | 90.8 ± 0.1 ^{a,1} | 2.51 ± 0.13 ^{e,1} | 2.42 ± 0.12 ^{e,1} | 99.6 ± 0.8 ^{a,1} | 100.1 ± 0.21 ^{a,1} |
| PLAes | 67.6 ± 0.7 ^{f,1} | 68.3 ± 1.7 ^{f,1} | 34.57 ± 0.65 ^{a,1} | 32.85 ± 3.0 ^{a,1} | 77.1 ± 0.3 ^{f,1} | 79.0 ± 1.0 ^{f,1} |
| TPS | 88.5 ± 0.1 ^{b,1} | 89.0 ± 0.1 ^{b,1} | 7.57 ± 0.10 ^{d,1} | 7.3 ± 0.88 ^{d,1} | 92.5 ± 0.1 ^{b,1} | 94.7 ± 0.7 ^{b,1} |
| TPScf | 88.1 ± 0.2 ^{b,1} | 87.8 ± 0.3 ^{b,1} | 8.25 ± 0.35 ^{cd,1} | 8.7 ± 0.48 ^{cd,1} | 92.6 ± 0.2 ^{b,1} | 92.4 ± 0.4 ^{b,1} |
| PLA-TPS | 87.3 ± 0.3 ^{b,1} | 88.4 ± 0.5 ^{b,1} | 7.58 ± 0.11 ^{d,1} | 7.3 ± 1.22 ^{d,1} | 92.2 ± 0.3 ^{b,1} | 95.1 ± 1.2 ^{b,1} |
| PLA-TPScf | 86.0 ± 0.5 ^{c,1} | 87.2 ± 0.3 ^{c,1} | 9.50 ± 0.31 ^{c,1} | 9.79 ± 0.36 ^{c,1} | 90.9 ± 0.4 ^{c,1} | 92.7 ± 0.5 ^{c,1} |
| PLAes-TPS | 76.9 ± 1.2 ^{d,1} | 74.5 ± 3.0 ^{d,1} | 27.92 ± 2.06 ^{b,1} | 25.83 ± 2.98 ^{b,1} | 83.4 ± 0.7 ^{d,1} | 80.4 ± 1.6 ^{d,1} |
| PLAes-TPScf | 72.2 ± 0.9 ^{e,1} | 72.1 ± 2.3 ^{e,1} | 34.41 ± 1.22 ^{a,1} | 34.32 ± 2.68 ^{a,1} | 81.0 ± 0.6 ^{e,1} | 81.0 ± 1.4 ^{e,1} |

CONCLUSIONES

Los films bicapa de PLA-TPS con extracto activo de paja de arroz (en la capa de PLA) y fibras celulósicas (en la capa de almidón), obtenidas por termocompresión, presentaron mejores propiedades funcionales para la conservación de alimentos respecto a las bicapas sin estas fracciones. El film de almidón confirió capacidad de barrera al oxígeno a los laminados, mientras que el de PLA permite el contacto del material con alimentos húmedos, con capacidad de barrera al vapor de agua.

La incorporación de fibras a los films de almidón reforzó su resistencia mecánica y mejoró su capacidad de barrera al vapor de agua y al oxígeno. El extracto de paja incorporado a las películas de PLA redujo ligeramente su resistencia mecánica y su extensibilidad, pero mejoró su capacidad de barrera al oxígeno. Las propiedades mecánicas y de barrera de las películas bicapa revelaron cambios en el comportamiento de cada capa, asociados a la migración entre capas de los compuestos de bajo peso molecular presentes en cada una de ellas. Las bicapas con fibras en la lámina de almidón mostraron los valores más bajos de permeabilidad al oxígeno, mientras que el extracto en la lámina de PLA promovió ligeramente la permeabilidad al vapor de agua y redujo la resistencia a la rotura y la extensibilidad de las bicapas.

Los cambios en las propiedades mecánicas y de barrera ocurridos en los films durante 5 semanas de almacenamiento, revelaron cambios estructurales en las matrices poliméricas, que fueron más notables en las capas de almidón, tanto en monocapa, como en bicapas. Estos cambios potenciaron la capacidad de barrera de los films, aumentaron la rigidez y resistencia a la fractura, pero disminuyeron la extensibilidad. Aunque estos cambios no tuvieron un impacto notable en las propiedades ópticas de los films, se observó un ligero descenso en la transparencia en los films bicapa con extracto activo.

Estas bicapas, con propiedades mejoradas por la incorporación de fracciones de la paja de arroz, tienen un gran potencial para su utilización en el envasado activo sostenible de alimentos, manteniendo los parámetros de calidad y seguridad durante más tiempo, a la vez que permiten la valorización de la paja, utilizando fracciones obtenidas de la misma para la producción de un material de valor en el mercado.

REFERENCIAS

Acioli-Moura, R., Sun, X. (2008). Thermal Degradation and Physical Aging of Poly(lactic acid) and its Blends With Starch. *Polymer Engineering Science*, 829-836.

Andrade, J., González-Martínez, C., & Chiralt, A. (2022). Antimicrobial PLA-PVA multilayer films containing phenolic compounds. *Food Chemistry*, 375, 131861. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131861>andrade

Anukiruthika (2020). Multilayer packaging: Advances in preparation techniques and emerging food applications

Avérous, L., Fringant, C., & Moro, L. (2001). Plasticized starch–cellulose interactions in polysaccharide composites. *Polymer*, 42(15), 6565-6572. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00125-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00125-2)

Babak Ghanbarzadeh, Hadi Almasi (2011). Physical properties of edible emulsified films based on carboxymethyl cellulose and oleic acid.

Entendiendo El Espacio de Color CIE L*A*B* - Konica Minolta Sensing
<https://sensing.konicaminolta.us/mx/blog/entendiendo-el-espacio-de-color-cie-lab/>

Fourati, Y., Magnin, A., Putaux, J.-L.; Boufi, S. (2020). One-Step Processing of Plasticized starch/Cellulose Nanofibrils Nanocomposites via Twin-Screw Extrusion of Starch and Cellulose Fibers. *Carbohydrate Polymers*, 229, 115554.

Freitas, P. A. V., González-Martínez, C., & Chiralt, A. (2020). Application of Ultrasound Pre-Treatment for Enhancing Extraction of Bioactive Compounds from Rice Straw. *Foods*, 9(11), 1657. <https://doi.org/10.3390/foods9111657>

Freitas, P. A. V., González-Martínez, C., & Chiralt, A. (2022). Applying ultrasound-assisted processing to obtain cellulose fibres from rice straw to be used as reinforcing agents. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 76, 102932. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2022.102932>

Galdeano, M. C., Mali, S., Grossmann, M. V. E., Yamashita, F., & García, M. A. (2009). Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. *Materials Science and Engineering: C*, 29(2), 532-538. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.09.034>

Hernández-García, E., Vargas, M., Chiralt, A. (2021). Thermoprocessed starch-polyester bilayer films as affected by the addition of gellan or xanthan gum. *Food Hydrocolloids*, 113, 106509.

Hosseini, S. F., Javidi, Z., & Rezaei, M. (2016). Efficient gas barrier properties of multi-layer films based on poly(lactic acid) and fish gelatin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 92, 1205–1214.

Kaiser, K., Schmid, M., & Schlummer, M. (2017). Recycling of Polymer-Based Multilayer Packaging: A Review. *Recycling*, 3(1), 1. <https://doi.org/10.3390/recycling3010001>

Ke, T., Sun, X. (2003). Melting Behavior and Crystallization Kinetics of Starch and Poly(lactic acid) Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 1203-1210.

Menzel, C., González-Martínez, C., Vilaplana, F., Diretto, G., & Chiralt, A. (2020). Incorporation of natural antioxidants from rice straw into renewable starch films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 146, 976-986. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.09.222>

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. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.07.019>

Nora Martínez (2018). El apoyo al cultivo del arroz. Situación en el lago de la Albufera.

Olga Boyero Tarín (2020). Impacto del cambio climático en el patrimonio cultural

Paula Jorda (2019). Extracción de antioxidantes de la paja de arroz. Aplicación de ultraonidos con tratamiento térmico.

Sapper, M., Talens, P., Chiralt, A. (2019). Improving Functional Properties of Cassava Starch-Based Films by Incorporating Xanthan, Gellan, or Pullulan Gums. *International Journal of Polymer Science*, 1, 1-8.

Wang, S., Li, C., Copeland, L., Niu, Q., Wang, S. (2015). Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 14, 568-585.

Wang (2022). Multilayer packaging: Advances in preparation techniques and emerging food applications

