



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

**Food**UPV  
INSTITUTO DE INGENIERIA DE ALIMENTOS

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos  
(FoodUPV)

Films composite biodegradables y antioxidantes con piel  
almendra en polvo

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ciencia e Ingeniería de los Alimentos

AUTOR/A: Galiana García, Francisco Javier

Tutor/a: Chiralt Boix, M<sup>a</sup> Amparo

Director/a Experimental: Gil Guillén, Irene

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024

# COMPOSITES BIODEGRADABLES ANTIOXIDANTES CON POLVO DE PIEL ALMENDRA

Galiana García, Francisco Javier<sup>1</sup>, Gil-Guillén, Irene<sup>1</sup>, Chiralt Boix, Amparo<sup>1</sup>.

## Resumen:

La piel de almendra (PA) es un subproducto rico en compuestos fenólicos con propiedades antioxidantes y antimicrobianas. Su incorporación en polímeros biodegradables, como el ácido poliláctico (PLA) o el polivinil alcohol (PVA) permitiría la obtención de composites con coste reducido y potencial capacidad antioxidante. En este estudio, se obtuvieron films composite de PLA y PVA con diferentes proporciones (0, 5, 10 y 15 %) de polvo de PA desengrasada y tri-capas PLA/PVA/PLA, con PA en la capa de PVA. Los films fueron evaluados en su capacidad de barrera al vapor de agua y oxígeno, propiedades ópticas y mecánicas, y capacidad antioxidante, a través de su poder protector frente a la oxidación de aceite de girasol envasado en bolsas monodosis de estos materiales. El polvo de PA dio lugar a films homogéneos con el color típico de las partículas y menor transparencia. Las partículas mejoraron la capacidad de barrera al oxígeno de ambos materiales y disminuyeron la capacidad de barrera al vapor de agua del PLA, pero al 5 %, aumentaron la del PVA. También modularon las propiedades mecánicas de los films, reduciendo el módulo de elasticidad y la resistencia a la fractura del PLA, en función del porcentaje del polvo. Esta reducción se dio también en los films de PVA, pero solo fue significativa en la resistencia a la fractura y extensibilidad de los films con 15 % de partículas. Estas confirieron actividad antioxidante a los films, que fue más notoria en los de PLA por su mayor permeabilidad al oxígeno. Los films tri-capa presentaron una capacidad de barrera global mejorada, respeto a los monocapa, y un comportamiento mecánico controlado por las capas de PLA.

Palabras clave: composites, PLA, PVA, piel de almendra, oxidación de aceite.

## Resum:

La pell d'ametla (PA) és un subproducte ric en compostos fenòlics amb propietats antioxidants i antimicrobianes. La seva incorporació en polímers biodegradables, com l'àcid polilàctic (PLA) o el polivinil alcohol (PVA) permetria l'obtenció de composites amb cost reduït i potencial capacitat antioxidant. En aquest estudi, es van obtindre films composite de PLA i PVA amb diferents proporcions (0, 5, 10 i 15 %) de PA desgriexada, i tri-capes PLA/PVA/PLA amb

PA en la capa de PVA. Els films van ser avaluats en les seues propietats de barrera al vapor d'aigua i oxigen, propietats òptiques i mecàniques, i capacitat antioxidant a través del seu poder protector davant l' oxidació d' oli de gira-sol envasat en bosses monodosis d' aquests materials. La pols de PA va donar lloc a films homogenis amb el color típic de les partícules i menor transparència. Les partícules van millorar la capacitat de barrera a l'oxigen d'ambdós materials i van disminuir la capacitat de barrera al vapor d'aigua del PLA, però al 5 %, van augmentar la del PVA. També van modular les propietats mecàniques dels films, reduint el mòdul d' elasticitat i la resistència a la fractura del PLA, en funció del percentatge de partícules. Aquesta reducció es va donar també en els films de PVA, però només va ser significativa en la resistència a la fractura i extensibilitat dels films amb 15 % de partícules. Aquestes van conferir activitat antioxidant als films que va ser més notòria en els de PLA per la seva major permeabilitat a l'oxigen. Els films tri-capa van presentar una capacitat de barrera global millorada, respecte als monocapa i un comportament mecànic controlat per les capes de PLA.

Paraules clau: composites, PLA, PVA, pell d'ametla, oxidació d'oli.

#### **Abstract:**

Almond skin (AS) is a by-product rich in phenolic compounds with antioxidant and antimicrobial properties. Its incorporation into biodegradable polymers, such as polylactic acid (PLA) or polyvinyl alcohol (PVA), would make it possible to obtain composites with reduced cost and potential antioxidant capacity. In this study, composite films of PLA and PVA were obtained with different proportions (0, 5, 10, and 15%) of defatted AS powder, and tri-layer PLA/PVA/PLA films with AS within the PVA layer. The films were characterised as to for their water vapor and oxygen barrier properties, optical and mechanical properties, and antioxidant capacity. through its protective power against oxidation of sunflower oil packaged in single-dose bags of these materials. AS powder gave rise to homogeneous films with the typical particle colour and lower transparency. The particles improved the oxygen barrier capacity of both materials and decreased the water vapour barrier capacity of PLA, but at 5 %, increased that of PVA. They also modulated the mechanical properties of the films, reducing the elastic modulus and resistance to fracture of PLA, as a function of the powder percentage. This reduction also occurred in PVA films but was only significant in the resistance to fracture and extensibility of films with 15 % of particles. These conferred antioxidant activity to the films, which was more noticeable in the PLA films due to their higher oxygen permeability. The tri-layer films showed an improved overall barrier capacity compared to the monolayer films, and a mechanical behaviour controlled by the PLA layers.

Keywords: composites, PLA, PVA, almond skin, oil oxidation.

## 1. INTRODUCCIÓN

El envasado de alimentos es crucial para preservar su seguridad, integridad y calidad, así como para prolongar su vida útil a lo largo de la cadena de distribución y conservación (Topuz et al., 2020). Los plásticos más utilizados para preservar alimentos son polipropileno (PP), poliamida (PA), polietileno de tereftalato (PET) y poliestireno (PS) (Kerry et al., 2017). Sin embargo, la excesiva utilización de materiales plásticos no degradables, sobre todo polietileno, ha causado grandes problemas medioambientales debido a la acumulación de desechos que no se descomponen (Andrade et al., 2022). Para mitigar este problema, se requieren soluciones con múltiples enfoques, como el consumo responsable (reducción), el reciclado de materiales o el desarrollo de materiales que pueden ser biodegradados en medio compost o incluso en diferentes ecosistemas.

En relación con el desarrollo de materiales biodegradables que garanticen la seguridad y calidad de los alimentos, reduciendo los efectos negativos sobre el medio ambiente, se han realizado numerosos estudios (Andrade et al., 2020, Priyadarshi et al., 2020, Freitas et al., 2023) utilizando polímeros biodegradables como el alcohol polivinílico (PVA), almidón, quitosano o ácido poliláctico (PLA), que han sido probados para envasar diferentes tipos de alimentos.

Materiales biodegradables, tales como el PVA o el PLA, son biodegradables en medio compost y pueden ofrecer soluciones para en el envasado alimentario más sostenibles, al generar menor cantidad de residuos. El PVA es un polímero con un importante potencial de aplicación en el envasado de alimentos debido a su naturaleza incolora, sus propiedades no tóxicas, su transparencia y su elevada capacidad de barrera oxígeno (Andrade et al., 2022). Sin embargo, presenta una elevada permeabilidad al vapor de agua que no lo hace apto para ser utilizado con alimentos húmedos con una elevada actividad de agua (Andrade et al., 2022). Además, por su estructura molecular posee gran capacidad de incorporar compuestos activos en su matriz (Andrade et al., 2020). Por otro lado, el PLA presenta una elevada barrera a la humedad y una gran resistencia mecánica, características que lo convierten en un polímero idóneo para su utilización en la producción de envases de alimentos húmedos (Muller et al., 2017). Sin embargo, debido a su estructura rígida tiene un carácter quebradizo cuando es sometido a fuerzas de tracción y flexión (Mangaraj et al., 2022). Ambos polímeros poseen propiedades de barrera complementarias (el PVA posee una alta barrera al oxígeno mientras que el PLA presenta buena barrera al vapor de agua), lo que permitiría obtener laminados (film multicapa) con una barrera adecuada para el envasado de una amplia gama de alimentos (Andrade et al. 2022). Estos materiales pueden inclusive incorporar sustancias activas que ayuden a preservar las propiedades de los alimentos, especialmente

aqueños altamente sensibles al deterioro oxidativo o microbiano, mejorando así su seguridad y calidad (Pirsa, 2020). Las soluciones de envasado con sustancias activas son de gran interés para la industria alimentaria ya que pueden prolongar la vida útil de los productos alimenticios, lo que supone una mejora para su distribución en el mercado (Cruz-Romero et al., 2013).

Por otro lado, el aprovechamiento y valorización de residuos agroalimentarios es muy necesario en el marco de una economía circular, para aprovechar al máximo los recursos. Muchos residuos agroalimentarios poseen una composición muy interesante para su aplicación en el desarrollo de materiales de envase. Son ricos en compuestos fenólicos con demostradas propiedades bioactivas, como capacidad antioxidante y antimicrobiana, y fracciones lignocelulósicas que pueden utilizarse como agentes de relleno y refuerzo de los materiales de envase (Cinelli et al., 2021). La utilización de los residuos agroalimentarios en el desarrollo de materiales biodegradables permitiría, además, abaratar el elevado coste de los polímeros biodegradables para hacer más competitivo el material, a la vez que pueden conferirle funciones adicionales derivadas de la presencia de compuestos activos. En este sentido, se están llevando a cabo numerosos estudios destinados al desarrollo de materiales poliméricos y composites utilizando diferentes residuos agroalimentarios (Ortega et al., 2020, Angellier-Coussy et al., 2024, Varghese et al., 2023).

Uno de los residuos agroalimentarios con composición interesante y alta producción, es la piel de almendra generada en el pelado industrial del fruto mediante escaldado. Esta constituye entre el 6-8% del peso total del fruto y se utiliza habitualmente para alimentación animal o para la obtención de biocombustible (González et al., 2006). Este residuo presenta gran variedad y cantidad de compuestos fenólicos y alto contenido en fibra dietética. Destaca por su contenido en flavonoides (71,3 mg/100 g), taninos hidrolizados, proantocianidinas (6,98 mg/100 g), y ácidos fenólicos y aldehídos (11,6 mg /100g) (Bolling et al., 2017, Mandalari et al., 2010). Se ha demostrado que estos compuestos fenólicos tienen diversas características funcionales, como la capacidad de eliminar radicales libres, quelar metales, activar enzimas antioxidantes, e inhibir la activación de enzimas que desencadenan procesos de oxidación de los lípidos (Esfahlan et al., 2010). La actividad antioxidante y antimicrobiana de extractos de piel de almendra ha sido también estudiada por Mandalari et al. (2010). Se han realizado diversos estudios de revalorización del producto para la obtención de extractos activos y fibras de celulosa (Freitas et al. 2023), así como la producción de composites con diferentes polímeros.

La obtención de composites de PLA y PVA con polvo de piel de almendra podría constituir una estrategia interesante para obtener materiales de envasado biodegradables de bajo coste, con propiedades de barrera complementarias, que

podrían laminarse para mejorar las propiedades de barrera global al vapor de agua y al oxígeno. Estos materiales poseen potencial antioxidante y/o antimicrobiano al incorporar el contenido fenólico de la piel, que podría liberarse en la superficie del alimento, ejerciendo una función activa. El efecto antioxidante es beneficioso en el envasado de grasas insaturadas, como el aceite de girasol, limitando su proceso oxidativo en dos etapas; la primaria con la formación de peróxidos y la secundaria con la formación de aldehídos y cetonas (Mero et al., 2021).

El objetivo de este estudio fue la obtención de composites de PVA y PLA con polvo de piel de almendra desengrasada, con el fin de producir materiales de envasado activos y sostenibles destinados a estar en contacto con alimentos, reduciendo el coste del material. Se han caracterizado los composites obtenidos, así como sus laminados, en cuanto a su capacidad de barrera al vapor de agua y al oxígeno, sus propiedades ópticas y sus las propiedades mecánicas, así como y su capacidad para prevenir la oxidación de aceite de girasol, como modelo de grasa insaturada.

## **2. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.1 Materiales**

El PLA amorfo 4060D, peso molecular promedio 106 kDa de Nature Works (MN, EE.UU.). El PVA 87-90% hidrolizado peso molecular 30-70 kDa de Sigma-Aldrich (Países Bajos). Los reactivos ( $P_2O_5$ ,  $Mg(NO_3)_2$ , isooctano, ácido acético glacial, 1-decanol, yoduro potásico, permanganato potásico pentahidratado fueron de Sigma-Aldrich (Países Bajos).

La piel de almendra (PA) (*Prunus dulcis*, var. Nonpareil de California) fue amablemente proporcionada por Importaco S.A (Valencia, España) como subproducto agroindustrial de su línea de producción de almendras peladas de la cosecha de 2022.

### **2.2 Obtención del polvo de piel de almendra**

El material vegetal se secó a  $40 \pm 2^\circ C$  durante 3 días en una estufa de aire forzado (S. P. Selecta, s. a., Barcelona, España). Posteriormente, se molió con una máquina de molienda (IKA, modelo M20, Alemania) y se desengrasó utilizando éter de petróleo ( $40-60^\circ C$ ) durante 6 horas mediante una extracción Soxhlet. El polvo desengrasado se tamizó hasta obtener partículas de tamaño inferior a  $63 \mu m$  que fueron utilizadas para la obtención de los films composite.

### **2.3. Obtención de los films**

Todos los films de PLA y PVA se obtuvieron por mezclado en fundido del polímero correspondiente, utilizando glicerol como plastificante (al 10 % en peso en la mezcla), y diferentes proporciones de piel de almendra molida (0, 5, 10 y

15 % en peso en la mezcla), utilizando un mezclador interno (HAAKETM PolyLab™ QC, Thermo Fisher Scientific, Karlsruhe, Alemania), donde se incorporaron los componentes previamente mezclados en polvo. La gresca de PLA amorfo se acondicionó previamente en  $P_2O_5$  durante 2 días para eliminar el agua residual. Las mezclas se molieron en frío con  $N_2$  líquido para obtener un polvo fino, que se termo-formó en films, utilizando una prensa hidráulica (modelo LP20, Labtech Engineering, Tailandia).

Para los films de PLA el mezclado en fundido se realizó a 160 °C y 50 rpm durante 6 min y para el termoformado se utilizaron 4 g por film que se dispusieron entre láminas de teflón y se sometieron a 3 min de precalentamiento a 160 °C, 3 min de compresión a 100 bares y 160 °C y un enfriamiento final hasta 80 °C en 3 min.

Para los films de PVA, las condiciones de mezclado fueron 10 min a 180 °C y 50 rpm y los parámetros de termoformado fueron: un precalentamiento a 180 °C durante 3 min, una fase de compresión de 3 min a 100 bares y 180 °C y un enfriamiento final hasta 80 °C en 3 min.

También se obtuvieron films tri-capa (TR) con films de PVA, con diferentes proporciones de piel de almendra molida, y films de PLA en las dos caras externas del laminado, para proteger del contacto con medios húmedos a la capa de PVA, sensible a la humectación. Estos laminados se obtuvieron por termo-adhesión en la prensa hidráulica de los films correspondientes de PVA y las láminas externas de PLA obtenidas con sólo 2 g de polímero. Las condiciones de termo-adhesión fueron: 3 min de precalentamiento, 3 min de calentamiento a 110°C y 3 min de enfriamiento hasta 70°C.

## **2.3 Caracterización de los films**

### **2.3.1 Propiedades barrera al oxígeno y al agua**

La permeabilidad al vapor de agua (WVP) de las películas se determinó por gravimetría según lo estipulado en la norma ASTM E96/E96M (Astm, 2005), y con la modificación propuesta por (McHUGH, Avena-Bustillos, & Krochta, 1993). Las muestras de cada film (círculos de 3,5 cm de diámetro) se sellaron en las copas de permeabilidad Payne (Elcometer SPRL, Hermelle/s Argenteau, Bélgica) que contenían 5 mL de agua destilada (100 % HR). Después, las copas se introdujeron en desecadores acondicionados con una disolución de  $Mg(NO_3)_2$  saturada, a 25°C y 53 % de humedad relativa (HR). De este modo, se mantuvo un gradiente constante de HR de 100-53 % en las películas. Se tomaron medidas del peso de las copas periódicamente utilizando una balanza de precisión (ME36S, Sartorius,  $\pm 0,0001$  g, Fisher Scientific, Hampton, NH, EE.UU.), cada 75 min en un total de 27h. La WVP de las películas se calculó a partir la tasa de transmisión de vapor de agua, obtenida de la pendiente de la curva pérdida de

peso vs. tiempo, una vez alcanzado el estado estacionario. Para ello, se tuvo en cuenta el grosor del film, previamente medido con un micrómetro digital (Comecta S.A., Barcelona) y el gradiente de presiones de vapor en cada cara del film. El análisis se llevó a cabo por triplicado en cada formulación

La permeabilidad al oxígeno (OP) de las películas se obtuvo empleando el equipo Model 8101e, Systech Illinois, (Illinois, USA), siguiendo la norma ASTM D3985-05 (ASTM, 2010). El equipo registró, la tasa de transmisión de oxígeno a través de las películas (50 cm<sup>2</sup>) cada 15 min hasta que se alcanza el equilibrio. Para cada formulación, las mediciones se realizaron por triplicado. El espesor de los films fue medido con un micrómetro digital (Palmer, COMECTA, Barcelona, España). La permeabilidad se calculó multiplicando el espesor del film por la tasa de transmisión de oxígeno y dividiendo por el gradiente de presión parcial del oxígeno.

### 2.3.2 Propiedades ópticas

Se analizó el espectro de reflexión de los films entre 400-700 nm, medido sobre fondo blanco (R) de reflectancia conocida (R<sub>g</sub>) y sobre fondo negro (R<sub>0</sub>), se utilizó un espectrocolorímetro (CM-3600d Minolta CO., Tokyo, Japón). Se determinó la transmitancia interna (T<sub>i</sub>) y la reflectancia del film de espesor infinito (R<sub>∞</sub>), (Ec. 1 a 4), utilizando la teoría de la dispersión múltiple de Kubelka-Munk (Hutching. Las coordenadas de color CIE L\*a\*b\* fueron determinadas a partir del espectro R<sub>∞</sub>, considerando el iluminante D65 y el observador 10°. A partir de las coordenadas a\*, b\* se obtuvieron las coordenadas psicométricas tono (h<sub>ab</sub>\*) (Ec. 5) y Croma o saturación (C<sub>ab</sub>\*) (Ec. 6). Además, se calculó la diferencia de color (ΔE\*) de los films con piel de almendra respecto a los controles (Ec. 7).

$$T_i = \sqrt{(a + R_o^2) - b^2} \quad (1)$$

$$R_\infty = a - b \quad (2)$$

$$a = \frac{1}{2} \left[ R + \left( \frac{R_o - R + R_g}{R_o \cdot R_g} \right) \right] \quad (3)$$

$$b = \sqrt{a^2 - 1} \quad (4)$$

$$h_{ab}^* = \arctg\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (5)$$

$$C_{ab}^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (6)$$

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (7)$$



### 2.3.3 Propiedades mecánicas

Utilizando una prensa universal de ensayos mecánicos (modelo TA.XTplus, Stable Micro Systems, Haslemere, Inglaterra) y aplicando la norma ASTM D882 (ASTM,2012) se obtuvieron las curvas de fuerza-deformación de los films que se transformaron en tensión-deformación de Henky mediante las ecuaciones (8) y (9). Los parámetros analizados fueron el módulo elástico (EM), de la pendiente inicial de las curvas y la resistencia a la tracción (TS) y la deformación relativa (E %) en el punto de rotura. Para realizar la medición, los films se cortaron en rectángulos de 25x100 mm que se colocaran en las mordazas con 50 mm de separación y fueron sometidos a extensión a una velocidad de 50 mm/min. Se analizaron 6 muestras de cada formulación.

$$\sigma = \frac{Ft(Lo+Lt)}{AoLo} \quad (8)$$

$$(\epsilon_H) = \ln \left( \frac{Lo-Lt}{Lo} \right) \quad (9)$$

Donde:

Ft: fuerza (N) a cada tiempo de extensión

Lo y Lt: longitud (m) del film inicial y a tiempo t de extensión

Ao: área inicial del film (grosor x anchura) (m<sup>2</sup>)

### 2.4 Test de capacidad antioxidante con aceite de girasol

Para analizar la capacidad antioxidante de los films, se prepararon bolsas monodosis de cada material que se utilizaron para envasar aceite de girasol y realizar un test de oxidación acelerado. Los films fueron recortados en rectángulos (100x50 mm) que se termo-sellaron en una envasadora a vacío (Vacío Press, Saeco) para la elaboración de las bolsas. Estas se llenaron con 5 ml de aceite de girasol y se sellaron en el mismo equipo. Posteriormente, se colocaron en una bandeja y se introdujeron en una cámara a 40°C, con humedad relativa del 53% e iluminación fluorescente (intensidad 1000–1500 lx) durante 45 días. Se realizaron controles en el aceite envasado a tiempo cero y a intervalos de 15 días, para evaluar el progreso del proceso de oxidación.

#### 2.4.1 Análisis del índice de peróxido y contenido en dienos y trienos conjugados

Para evaluar el índice de peróxido del aceite de girasol se utilizó la técnica de valoración establecida en el Reglamento, U. E. n° 2568/91. Para ello, se disolvió 1 g de muestras de aceite en 10 mL de un disolvente orgánico compuesto por una proporción 3:1 (v/v) de ácido acético glacial y decan-1-ol. Se añadió una solución saturada de yoduro potásico (200 µL) y la mezcla se dejó en la oscuridad durante un minuto. A continuación, se valoró la disolución utilizando un valorador

automático (Titrand, Metrohm Ion Analysis, Suiza) con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,01 o 0,001 M, en función del contenido de peróxido previsto, una vez diluido con 50 mL de agua destilada. Cada muestra se valoró por duplicado y se evaluaron dos bolsas de cada material de envase a cada tiempo

El método empleado para la determinación de dienos y trienos conjugados fue el establecido en el Reglamento, U. E. nº 2568/91. Este método se fundamenta en una medida espectrofotométrica en el intervalo ultravioleta comprendida entre las longitudes de onda 220 y 360 nm. Los dienos y trienos conjugados absorben a 232 nm y 268 nm respectivamente. Se pesaron con precisión 0,12 g de la muestra y se diluyeron en un matraz de 50 ml con Isooctano (2,2,4-trimetilpentano) para realizar la lectura espectrofotométrica. Los valores se expresaron en términos del coeficiente de absorción a cada longitud de onda (Eq. 8)

$$K_\lambda = (E_\lambda / c \times s) \quad (8)$$

Donde  $K_\lambda$  es el coeficiente de extinción a una determinada longitud de onda,  $E_\lambda$  la medida de absorbancia,  $c$  es la concentración en g/100ml y  $s$  es el espesor de la cubeta de cuarzo utilizada en cm.

## 2.5 Análisis estadístico

Los resultados fueron evaluados mediante a un análisis de la varianza (ANOVA) utilizando el programa informático Statgraphics Centurion XVI (Manugistics Corp., Rockville, Md.). Se utilizó el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher con un nivel de confianza del 95%.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Capacidad de Barrera de los films

La Tabla 1 muestra los valores de permeabilidad al vapor de agua (WVP) y al oxígeno (OP), así como del grosor promedio, de los diferentes films obtenidos con PVA y PLA con diferentes proporciones de piel de almendra molida (0, 5, 10 y 15 %), así como de los films tri-capa (TR) de PVA, con diferentes proporciones de piel de almendra molida, laminados con PLA por las dos caras.

Por sus propiedades hidrofílicas y menor solubilidad del oxígeno, los films de PVA fueron menos permeables al oxígeno que los de PLA. Por el contrario, la permeabilidad a vapor de agua fue menor en los films de PLA debido a su naturaleza más hidrofóbica y la menor solubilidad del agua en este material. Los valores obtenidos para ambos materiales fueron similares a los obtenidos por otros autores para el PLA (Freitas et al 2023) y PVA (Andrade et al., 2022), respectivamente. La incorporación de piel de almendra molida en ambos polímeros mejoró la capacidad de barrera al oxígeno de estos materiales (22 % para PLA con 15% de polvo y 42 % para el PVA con 10 % de polvo). No obstante, en el PVA esta mejora sólo se dio hasta el 10 % de polvo de almendra. En cuanto

a la capacidad de barrera al vapor de agua, el polvo disminuyó la capacidad de barrera del PLA (375 % al 15 %), pero en pequeña proporción aumentó la del PVA (18 % para el 5 % de partículas). El efecto de las partículas de piel almendra puede explicarse en base a su afinidad específica con las moléculas de oxígeno y de agua, en comparación con la del polímero, y al correspondiente incremento en el factor de tortuosidad para el transporte de masa introducido en la matriz. Por la composición de las partículas de almendra desengrasada, ricas en polisacáridos, lignina y compuestos fenólicos (Freitas et al. 2023), su afinidad con el agua será mayor que la del PLA, pero menor que la del PVA, mientras que es esperable lo opuesto para el oxígeno. En base a esto, es esperable el aumento de la permeabilidad al vapor de agua en los films del PLA y la disminución en el caso del PVA cuando se incorpora una determinada proporción del polvo en el material. Por el contrario, la permeabilidad a oxígeno disminuyó en ambos casos, probablemente debido, además de los cambios en la afinidad relativa de la matriz, al efecto secuestrante del oxígeno ocasionado por la presencia de compuestos altamente antioxidantes (Freitas et al. 2023).

**TABLA 1.** Valores promedio del grosor, permeabilidad al oxígeno (OP) y vapor de agua (WVP) de los diferentes films composite de PLA y PVA con 0, 5, 10 y 15 % en peso de piel de almendra molida. Se incluyen también los valores de los laminados de PVA con los diferentes porcentajes de piel de almendra con dos capas externas de PLA.

Muestra	OP x 10 <sup>14</sup> (cm <sup>3</sup> /m.s.Pa)	WVP x 10 <sup>11</sup> (g/Pa s m)	Espesor (mm)
PLA	190,0±6,0 <sup>ab1</sup>	7,9±0,8 <sup>b1</sup>	0,142±0,002 <sup>f</sup>
PLA-5	190,0±30,0 <sup>a1</sup>	16,0±2,0 <sup>b1</sup>	0,147±0,012 <sup>f</sup>
PLA-10	181,2±1,8 <sup>b1</sup>	34,0±6,0 <sup>a1</sup>	0,138±0,009 <sup>f</sup>
PLA-15	149,1±1,8 <sup>c1</sup>	38,0±5,0 <sup>a1</sup>	0,143±0,002 <sup>f</sup>
PVA	11,5±0,8 <sup>a2</sup>	219,0±5,0 <sup>a2</sup>	0,173±0,004 <sup>e</sup>
PVA-5	8,1±1,6 <sup>bc2</sup>	178,0±5,0 <sup>c2</sup>	0,180±0,021 <sup>d</sup>
PVA-10	6,7±0,7 <sup>c2</sup>	190,7±0,5 <sup>bc2</sup>	0,190±0,026 <sup>d</sup>
PVA-15	9,5±0,1 <sup>ab2</sup>	202,0±8,0 <sup>ab2</sup>	0,182±0,003 <sup>d</sup>
TRPVA	17,9±0,9 <sup>a3</sup>	5,5±3,0 <sup>a3</sup>	0,351±0,012 <sup>a</sup>
TRPVA-5	17,0±2,0 <sup>a3</sup>	4,0±2,0 <sup>ab3</sup>	0,334±0,023 <sup>b</sup>
TRPVA-10	12,6±0,7 <sup>b3</sup>	4,2±0,5 <sup>ab3</sup>	0,344±0,003 <sup>ab</sup>
TRPVA-15	8,3±0,6 <sup>c3</sup>	3,3±0,8 <sup>b3</sup>	0,279±0,083 <sup>c</sup>

<sup>abcdef</sup> Letras distintas en la misma columna indican una diferencia significativa entre las formulaciones, <sup>1,2,3</sup> indica cada uno de los grupos considerados en el ANOVA. (p < 0,05).

En cuanto a los films tri-capa, se observa una mejora de la capacidad de barrera global (vapor de agua y oxígeno) del material con respecto a las monocapas de ambos polímeros. Esta mejora aumentó con el porcentaje de

almendra incorporado en la capa de PVA. De hecho, la permeabilidad al vapor de agua fue del orden de la obtenida para el PLA, mientras que la del oxígeno fue del orden de la obtenida para el PVA, de acuerdo con el principio de laminación donde la capa más limitante para el transporte de cada gas controla al transporte global del laminado (Siracusa, 2012). La mejora en las propiedades de barrera del film de PVA por efecto de la incorporación de partículas de piel almendra se tradujo también a la tri-capa que presentó menor permeabilidad al oxígeno al incrementar el porcentaje de partículas.

### 3.1. Propiedades ópticas de los films

Las coordenadas de color (claridad: L, croma:  $C_{ab}^*$  y tono;  $h_{ab}^*$ ) y la transmitancia interna de los diferentes films se dan en la Tabla 2 y Figura 1, respectivamente. Los films de PLA, PVA y sus tri-capas presentaron valores altos de claridad, baja saturación de color, con tonalidad anaranjada ( $h_{ab}^*$  entre 46 y 70) y un alto nivel de transparencia (Ti entorno al 90 % en el intervalo visible), siendo el color del PLA ligeramente más saturado.

**TABLA 2.** Coordenadas de color ( $L^*$ ,  $C_{ab}^*$  y  $h_{ue}^*$ ) de los diferentes films composite de PLA y PVA con 0, 5, 10 y 15 % en peso de piel de almendra molida, con las diferencias totales de color respecto al correspondiente film control sin partículas. Se incluyen también los valores de los laminados de PVA con los diferentes porcentajes de piel de almendra con dos capas externas de PLA.

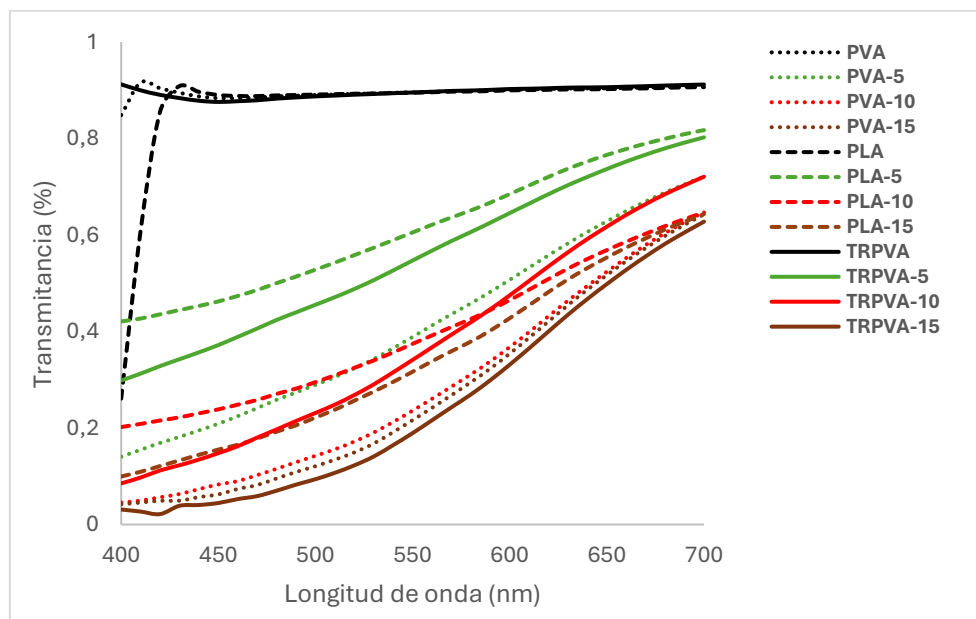
Muestra	L	$C_{ab}^*$	$h_{ue}^*$
PLA	75,5±0,8 <sup>a</sup>	35,0±9,0 <sup>d</sup>	56,0±6,0 <sup>b</sup>
PLA-5	37,0±4,0 <sup>c</sup>	99,0±8,0 <sup>a</sup>	53,7±0,9 <sup>bc</sup>
PLA-10	31,5±1,7 <sup>d</sup>	97,5±1,7 <sup>a</sup>	48,4±1,3 <sup>cd</sup>
PLA-15	31,0±2,0 <sup>d</sup>	100±20 <sup>a</sup>	46,2±1,5 <sup>de</sup>
PVA	73,2±0,9 <sup>a</sup>	16,0±3,0 <sup>e</sup>	46,0±11,0 <sup>de</sup>
PVA-5	29,5±0,1 <sup>d</sup>	45,0±2,0 <sup>cd</sup>	49,3±0,1 <sup>cd</sup>
PVA-10	26,8±0,2 <sup>e</sup>	29,3±0,2 <sup>d</sup>	40,0±0,7 <sup>e</sup>
PVA-15	26,7±0,1 <sup>e</sup>	30,3±0,8 <sup>d</sup>	37,0±0,5 <sup>ef</sup>
TRPVA	68,2±0,5 <sup>b</sup>	10,4±0,8 <sup>e</sup>	71,0 ±3,0 <sup>a</sup>
TRPVA-5	33,2±1,4 <sup>c</sup>	66,1±0,5 <sup>b</sup>	54,8±0,6 <sup>b</sup>
TRPVA-10	27,7±0,4 <sup>e</sup>	47,0±7,0 <sup>c</sup>	44,2±1,7 <sup>de</sup>
TRPVA-15	25,2±0,6 <sup>e</sup>	26,2±0,2 <sup>d</sup>	32,9±0,3 <sup>f</sup>

<sup>abcd</sup> Letras distintas en la misma columna indican una diferencia significativa entre las formulaciones ( $p < 0,05$ ).

La incorporación de polvo de piel de almendra provocó el oscurecimiento de los films con un gran incremento de la saturación de color, y el viraje hacia tonos más rojizos, en coherencia con el color típico del polvo de piel de almendra. Estos

cambios se intensificaron ligeramente con el incremento del porcentaje de polvo, de forma distinta para ambos polímeros.

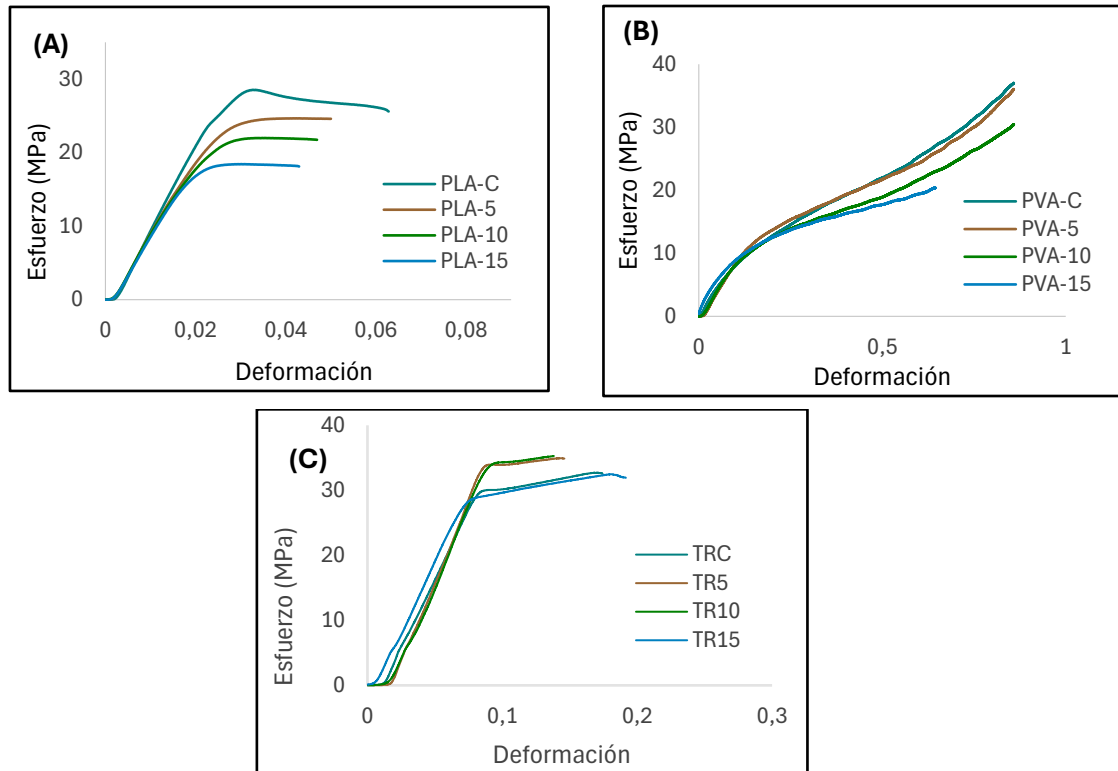
La transparencia de los films sí que reflejó de forma más notable el efecto de la concentración de partículas. A mayor porcentaje de polvo en el film, menor valor de la transmitancia interna, sobre todo a bajas longitudes de onda, donde a los efectos de dispersión de luz provocados por las partículas dispersas en la matriz, se suma la absorción de luz por parte de los compuestos coloreados de la piel. Es remarcable el hecho de que el efecto de las partículas en la transmitancia interna de los films fue diferente para el PLA y el PVA. El aumento de opacidad por las partículas presentes fue mucho más acusado en los films de PVA que los de PLA, especialmente a bajas longitudes de onda, lo que está relacionado con el diferente índice de refracción de los polímeros y, probablemente, con las diferentes interacciones de las cadenas poliméricas y los compuestos de las partículas liberados a la matriz durante el termoprocesado. Esta liberación pudo ocurrir en mayor medida en los films de PVA debido a su mayor polaridad y afinidad química con los compuestos coloreados de la piel de almendra. Los laminados tri-capa sin partículas presentaron una transparencia similar a los films monocapa. El efecto de las partículas en la capa de PVA quedó atenuado en las tri-capas debido a la transparencia de las capas externas de PLA.



**FIGURA 1.** Espectro de transmitancia interna en el rango visible de los diferentes films composite de PLA y PVA con 0, 5, 10 y 15 % en peso de piel de almendra molida. Se incluyen también los valores de los laminados de PVA con los diferentes porcentajes de piel de almendra con dos capas externas de PLA.

### 3.2 Propiedades mecánicas

Las curvas esfuerzo-deformación relativa, representativas del test de extensión de los diferentes films, se dan en la Figura 3 para los films monocapa de PLA y PVA con diferentes proporciones de polvo de piel de almendra y para las tri-capas.



**FIGURA 3.** Curvas tensión-deformación de los diferentes films composite de PLA (a) y PVA (b), con 0, 5, 10 y 15 % en peso de piel de almendra molida, y de los films tri-capa (c), con los diferentes porcentajes de piel de almendra en la capa de PVA y dos capas externas de PLA.

Todos los films presentaron el comportamiento típico con una primera zona lineal de deformación elástica, cuya pendiente representa el módulo de elasticidad del material (EM), y una segunda zona de deformación plástica hasta el punto de ruptura, caracterizado por los valores de tensión (TS) y deformación (E %) de cada muestra. Los films de PLA fueron menos deformables con valores de E % inferiores al 8%, mientras que los films de PVA se deforman hasta un 80 % sin rotura, con una zona más amplia de deformación plástica. Esto es coherente con las características descritas por otros autores (Ordoñez et al., 2023; Andrade et al., 2022) para ambos polímeros. Las partículas de relleno modulan el comportamiento de ambos polímeros, pero manteniendo el intervalo de variación en los valores de esfuerzo y deformación propios de cada uno. En cuanto a la tri-capa, el PLA menos deformable y rígido, controla el comportamiento de la tri-capa, confiriéndole rigidez y limitando su extensibilidad.

La tabla 3 da los valores de los parámetros mecánicos obtenidos de las curvas esfuerzo-deformación. El incremento en la proporción de polvo de piel de almendra en los films de PLA tiende a disminuir los valores del módulo de elasticidad y tensión de fractura del material, sin un efecto significativo sobre su extensibilidad. Esto es atribuible a la disminución de las fuerzas de cohesión de la matriz polimérica debido a la presencia de partículas que limitan la agregación de las cadenas, sin efectuar un efecto de refuerzo significativo, como el observado para las partículas celulósicas (Li et al., 2018), probablemente debido a su compleja composición con altos contenidos de lignina y compuestos fenólicos (Freitas et al., 2023 b). No obstante, a la mayor concentración del polvo (15 %), la disminución de la resistencia a la fractura de los films fue del orden del 30 %, lo que no representa una pérdida importante de rendimiento mecánico.

En los films de PVA, se observa un cambio de tendencia en el efecto del polvo de piel de almendra a medida que aumenta su concentración en el film. Con el 5 y 10 % se observó un efecto similar, con una caída significativa en el módulo de elasticidad y resistencia a la fractura del material respecto al polímero puro, siendo esta más notable con el 15 % de polvo, tanto en la resistencia como en la deformación de fractura. Por tanto, el mayor porcentaje de partículas debilita la matriz de PVA en mayor proporción que con 5 o 10 %. Esto sugiere, que hasta el 10 %, se da una mejor integración de las partículas en la matriz de PVA que en la de PLA, probablemente debido al carácter hidrofílico del polímero y las partículas que permite una interacción más favorable entre ambos materiales. Además, el módulo de elasticidad del PVA no se ve notablemente reducido por la incorporación de partículas de polvo de piel de almendra (del orden del 20 % con 15 % de polvo), lo que apoya la hipótesis de una interacción favorable entre partículas y polímero.

Las tri-capas presentaron valores del módulo elástico superiores a los del PVA, pero inferiores a los del PLA, con valores de extensibilidad (deformación en la fractura) más próximos, pero superiores, a los del PLA, dado su efecto limitante en la extensión del material. Es remarcable el hecho de que la incorporación de partículas de piel de almendra en la capa interna de PVA, no supuso cambios significativos en los parámetros mecánicos de las tri-capas, lo cual es coherente con el hecho de que son las capas externas de PLA las que controlan mayoritariamente el rendimiento mecánico de las tri-capas. No obstante, los valores del módulo elástico son del orden de la mitad de los obtenidos para el PLA puro, con incrementos de extensibilidad de más del 100 %. Esto sugiere cambios en la estructura del PLA durante la formación de la tri-capa por termocompresión que pueden relacionarse con la migración de componentes de bajo peso molecular, como el agua retenida en la capa interna hidrofílica de PVA. Las moléculas de agua pueden provocar la hidrólisis parcial del poliéster (Rocca-Smith et al. 2017) a la alta temperatura de la termocompresión, reduciendo su

peso molecular promedio, lo que supone un efecto de plastificación y pérdida de fuerzas de cohesión de la matriz. Otros autores han observado también este efecto en multicapas de PLA y otros polímeros hidrofílicos como almidón (Freitas et al. 2024, Ordoñez et al. 2023), PVA (Andrade et al. 2022) o gelatina (Hosseini et al. 2016).

**TABLA 3.** Parámetros mecánicos (módulo de elasticidad: EM, y tensión: TS y deformación: E % en el punto de ruptura) de los diferentes films composite de PLA y PVA con 0, 5, 10 y 15 % en peso de piel de almendra molida. Se incluyen también los valores de los laminados de PVA con los diferentes porcentajes de piel de almendra con dos capas externas de PLA.

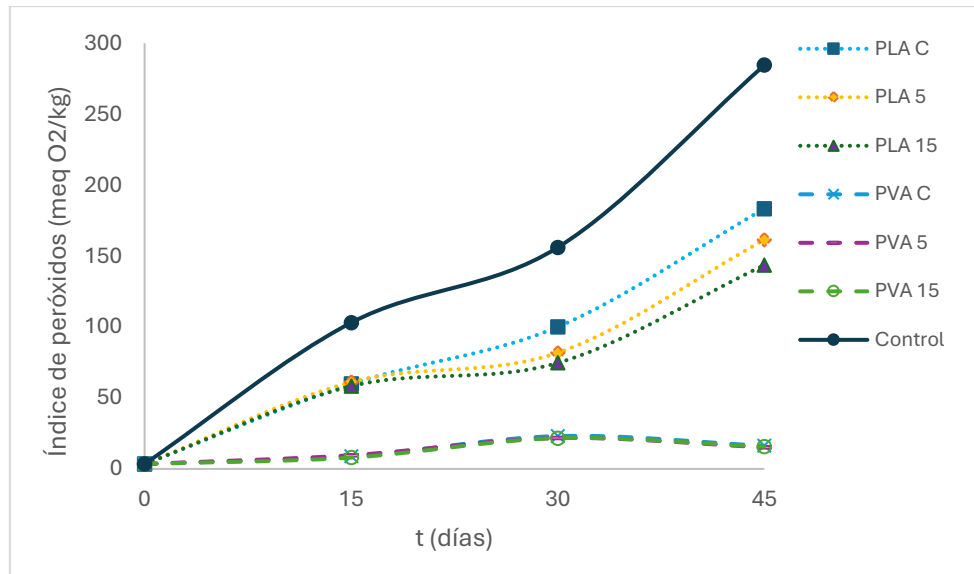
Muestra	EM (MPa)	TS (MPa)	E (%)
PLA	1240±70 <sup>a1</sup>	28,4±1,0 <sup>a1</sup>	5,0±2,0 <sup>a1</sup>
PLA-5	1020±60 <sup>ab1</sup>	24,8±0,8 <sup>ab1</sup>	5,8±0,6 <sup>a1</sup>
PLA-10	940±40 <sup>b1</sup>	22,0±3,0 <sup>ab1</sup>	4,9±1,3 <sup>a1</sup>
PLA-15	930±60 <sup>b1</sup>	19,4±1,1 <sup>b1</sup>	5,8±1,4 <sup>a1</sup>
PVA	123±7 <sup>a2</sup>	44,0±7,0 <sup>a2</sup>	85,1±0,6 <sup>a2</sup>
PVA-5	85±9 <sup>a2</sup>	33,0±3,0 <sup>ab2</sup>	84,6±0,9 <sup>a2</sup>
PVA-10	95±11 <sup>a2</sup>	30,0±3,0 <sup>ab2</sup>	85,0±4,0 <sup>a2</sup>
PVA-15	103±20 <sup>a2</sup>	21,0±4,0 <sup>b2</sup>	58,0±11,0 <sup>a2</sup>
TRPVA	409±5 <sup>a3</sup>	30,0±4,0 <sup>a3</sup>	13,0±6,0 <sup>a3</sup>
TRPVA-5	440±30 <sup>a3</sup>	30,0±2,0 <sup>a3</sup>	10,0±2,0 <sup>a3</sup>
TRPVA-10	410±30 <sup>a3</sup>	32,0±3,0 <sup>a3</sup>	17,0±5,0 <sup>a3</sup>
TRPVA-15	413±2 <sup>a3</sup>	30,0±2,0 <sup>a3</sup>	16,0±4,0 <sup>a3</sup>

<sup>abcdef</sup> Letras distintas en la misma columna indican una diferencia significativa entre las formulaciones, <sup>1,2,3</sup> indica cada uno de los grupos considerados en el ANOVA. ( $p < 0,05$ ).

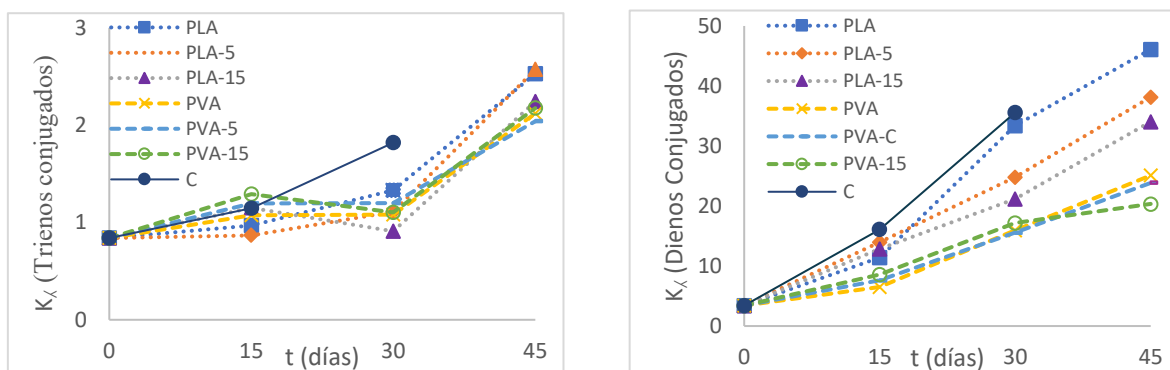
### 3.3. Capacidad antioxidante de los films

La capacidad antioxidante de los films se probó a través de su capacidad para el control de la oxidación del aceite de girasol. Esta capacidad estará afectada por la permeabilidad al oxígeno de los films que controla el acceso de oxígeno a las muestras de aceite, el bloqueo de la luz que potencia la reacción de oxidación y la potencial acción antioxidante de los compuestos del polvo de almendra potencialmente liberados al aceite. El progreso de la oxidación en las diferentes muestras se controló a través del índice de peróxidos y la formación de dienos y trienos conjugados, tal como establece la norma U. E. nº 2568/91. Dichos valores se muestran en las figuras 3 y 4 para las diferentes muestras de aceite envasadas en los diferentes films de PLA y PVA con 0, 5 y 15 % de polvo de piel de almendra.





**FIGURA 3.** Evolución del índice de peróxidos con el tiempo de almacenamiento del aceite de girasol envasado en bolsas monodosis de los diferentes films composite de PLA y PVA con 0, 5, y 15 % en peso de piel de almendra molida



**FIGURA 4.** Evolución de los coeficientes de extinción a 232 y 268 nm con el tiempo de almacenamiento del aceite de girasol envasado en bolsas monodosis de los diferentes films composite de PLA y PVA con 0, 5, 10 y 15 % en peso de piel de almendra molida.

Para comprobar el efecto antioxidante del envase se colocó una muestra control (C) abierta que demuestra las condiciones oxidativas del proceso. En la Figura 2 se observa que la muestra control presenta una oxidación muy superior a las muestras de aceite envasadas debido a las propiedades de barrera al oxígeno que presentan los materiales, que limitan el acceso de oxígeno a la muestra (Freitas et al., 2023).

Al comparar las muestras envasadas en ambos materiales, destaca el bajo nivel de oxidación del aceite envasado en bolsas de PVA, por su gran capacidad de barrera al oxígeno. En estas muestras no se detectó un efecto significativo de la presencia de polvo de piel de almendra en el material en los niveles de oxidación del aceite. Por el contrario, el efecto de los antioxidantes de la piel de almendra se hizo evidente en las muestras envasadas en films de PLA con menor

capacidad de barrera al oxígeno, la cual, además, mejoró significativamente en los films composites. Para el 15 % de partículas en la matriz se obtuvo el mayor retraso en el proceso oxidativo del aceite, detectado a través de los menores valores del índice de peróxidos.

La evolución de los dienos y trienos conjugados formados por la oxidación de los ácidos grasos se da en la Figura 4. Los dienos conjugados son el resultado del desplazamiento del doble enlace de los ácidos grasos poliinsaturados durante la formación de peróxidos, con una absorbancia a 232 nm (Jadhay et al., 1996). Los trienos se forman como resultado de oxidaciones secundarias y tienen el pico de absorción máxima a 270 nm. Por tanto, la medida de la absorbancia del aceite a 232 y 270 nm, permite estimar su estado oxidativo. Coherentemente, se observó una correlación entre el índice de peróxidos y la concentración de dienos (Figura 4) ya que ambos son el resultado de la oxidación primaria (Srinivasan et al., 1996). Por el contrario, la concentración de trienos no cambió notablemente hasta los 45 días de almacenamiento (Figura 4), cuando se formaron compuestos de oxidación secundaria. El aceite envasado en PVA presentó la menor formación de trienos, junto el aceite envasado en PLA con 15 % de polvo de almendra. Esto sugiere el efecto protector de los antioxidantes potencialmente liberados al aceite ya que, aunque las partículas de piel almendra al 15 % en los films de PLA disminuyen un 22 % su permeabilidad al oxígeno, los valores de esta propiedad fueron del orden de 15 veces los del PVA con diferentes proporciones de polvo de piel de almendra. Otros autores (Vargas et al., 2017) también observaron el retraso en la oxidación de aceite de girasol envasado en films de almidón con harina de arroz rojo debido al efecto antioxidante de los compuestos antioxidantes de la harina.

#### **4. Conclusión**

Fue posible incorporar hasta un 15 % de piel de almendra molida desengrasada en films de PLA y PVA sin pérdida en la capacidad filmogénica del polímero y obteniendo films homogéneos con el color típico de las partículas y menor transparencia. El cambio de color y transparencia de los films estuvo afectado por el porcentaje de partículas incorporado y el tipo de polímero, siendo mayor en el PVA y con mayor porcentaje del polvo.

La incorporación de las partículas mejoró la capacidad de barrera al oxígeno de ambos materiales (22 % para PLA con 15% de partículas y 42 % para el PVA con 10 % de partículas), pero disminuyó la capacidad de barrera al vapor de agua del PLA (375 % al 15 %), pero aumentó la del PVA, sobre todo a bajas proporciones (19 % al 5 % de polvo).

Las partículas de piel de almendra modularon las propiedades mecánicas de los films de PLA, reduciendo el módulo de elasticidad y la resistencia a la fractura de los films, tanto más cuanto mayor fue su proporción. Esta reducción se observó también en los films de PVA, pero solo fue significativa en la resistencia a la fractura y extensibilidad de los films con 15 % de partículas.

En los films tri-capa, se observó una mejora de la capacidad de barrera global (vapor de agua y oxígeno) del material con respecto a las mono-capas de ambos polímeros. Esta mejora aumentó con el porcentaje de polvo incorporado en la capa de PVA. La permeabilidad al vapor de agua fue del orden de la obtenida para el PLA, mientras que la del oxígeno fue del orden de la obtenida para el PVA con los respectivos porcentajes de partículas de piel de almendra, de acuerdo con el principio de laminación donde la capa más limitante para el transporte de cada gas controla al transporte global del laminado. El comportamiento mecánico de las tri-capas estuvo controlado principalmente por las capas externas de PLA que sufrieron alteración durante la termo-adhesión de la tri-capa, por la migración de agua desde la capa interna de PVA, independientemente de su contenido en partículas de piel de almendra.

Las partículas de piel de almendra pudieron conferir capacidad antioxidante a los films de PLA y PVA por su alto contenido fenólico, además de su efecto reductor de la permeabilidad al oxígeno, responsable del deterioro oxidativo. El test de oxidación acelerada de aceite de girasol envasado en bolsas monodosis de estos materiales, reflejó de forma significativa este efecto para las bolsas de PLA con partículas de piel de almendra, tanto en la reducción de la formación de peróxidos y dienos conjugados, como en la de los productos de oxidación secundaria (trienos). La menor permeabilidad al oxígeno de las bolsas de PVA contribuyó principalmente a la mejor conservación del aceite, apantallando los posibles efectos de los antioxidantes de las partículas.

## Referencias

- Andrade, J., González-Martínez, C., & Chiralt, A. (2020). The incorporation of carvacrol into poly (vinyl alcohol) films encapsulated in lecithin liposomes. *Polymers*, 12(2), 497.
- Andrade, J., González-Martínez, C., & Chiralt, A. (2022). Antimicrobial PLA-PVA multilayer films containing phenolic compounds. *Food Chemistry*, 375, 131861.
- Angellier-Coussy, H., Gastaldi, E., Gontard, N., Guillaume, C., Guillard, V., & Peyron, S. (2024). Converting Agro-industrial By-products into Biodegradable Composite Materials for Food Packaging: Presentation of an Eco-reasoned Approach. In *Green Chemistry and Agro-food*
- ASTM, S. (2002). Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting-D882-02. *Annual book of American standard testing methods*, 1-10.
- Bolling, B. W. (2017). Almond polyphenols: Methods of analysis, contribution to food quality, and health promotion. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16(3), 346-368.
- Cinelli, P., Seggiani, M., Coltelli, M. B., Danti, S., Righetti, M. C., Gigante, V., ... & Lazzeri, A. (2021, November). Overview of agro-food waste and by-products valorization for polymer synthesis and modification for bio-composite production. In *Proceedings* (Vol. 60, No. 1). MDPI.
- Cruz-Romero, M. C., Murphy, T., Morris, M., Cummins, E., & Kerry, J. P. (2013). Antimicrobial activity of chitosan, organic acids and nano-sized solubilisates for potential use in smart antimicrobially-active packaging for potential food applications. *Food Control*, 34(2), 393-397.
- Esfahlan, A. J., Jamei, R., & Esfahlan, R. J. (2010). The importance of almond (*Prunus amygdalus* L.) and its by-products. *Food chemistry*, 120(2), 349-360.

- Freitas, P. A., González-Martínez, C., & Chiralt, A. (2023 a). Antioxidant starch composite films containing rice straw extract and cellulose fibres. *Food Chemistry*, 400, 134073.
- Freitas, P. A., González-Martínez, C., & Chiralt, A. (2023 c). Active poly (lactic acid) films with rice straw aqueous extracts for meat preservation purposes. *Food and Bioprocess Technology*, 16(11), 2635-2650.
- Freitas, P. A., González-Martínez, C., & Chiralt, A. (2024). Stability and Composting Behaviour of PLA–Starch Laminates Containing Active Extracts and Cellulose Fibres from Rice Straw. *Polymers*, 16(11), 1474.
- Freitas, P. A., Martín-Pérez, L., Gil-Guillén, I., González-Martínez, C., & Chiralt, A. (2023 b). Subcritical Water Extraction for Valorisation of Almond Skin from Almond Industrial Processing. *Foods*, 12(20), 3759.
- García, A. V., Santonja, M. R., Sanahuja, A. B., & Selva, M. D. C. G. (2014). Characterization and degradation characteristics of poly ( $\epsilon$ -caprolactone)-based composites reinforced with almond skin residues. *Polymer degradation and stability*, 108, 269-279.
- González, J. F., Gañán, J., Ramiro, A., González-García, C. M., Encinar, J. M., Sabio, E., & Román, S. (2006). Almond residues gasification plant for generation of electric power. Preliminary study. *Fuel Processing Technology*, 87(2), 149-155.
- 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.
- Jeong, J. P., Yoon, I., Kim, K., & Jung, S. (2024). Structural and Physiochemical Properties of Polyvinyl Alcohol–Succinoglycan Biodegradable Films. *Polymers*, 16(13), 1783.
- Li, J., Nawaz, H., Wu, J., Zhang, J., Wan, J., Mi, Q., ... & Zhang, J. (2018). All-cellulose composites based on the self-reinforced effect. *Composites Communications*, 9, 42-53.
- Madhavi, D. L., Deshpande, S. S., & Salunkhe, D. K. (1995). *Food antioxidants: Technological: Toxicological and health perspectives*. CRC Press.
- Mandalari, G., Tomaino, A., Arcoraci, T., Martorana, M., Turco, V. L., Cacciola, F., ... & Wickham, M. S. J. (2010). Characterization of polyphenols, lipids and dietary fibre from almond skins (*Amygdalus communis* L.). *Journal of Food Composition and Analysis*, 23(2), 166-174.
- Mangaraj, S., Thakur, R. R., & Yadav, A. (2022). Development and characterization of PLA and Cassava starch-based novel biodegradable film used for food packaging application. *Journal of Food Processing and Preservation*, 46(9), e16314.
- Mankotia, K., Singh, I., & Singh, R. (2020). On effect of almond skin powder waste reinforcement in PA6: Rheological, thermal and wear properties. *Materials Today: Proceedings*, 33, 1546-1551.
- Mero, M. L. L., Párraga, M. A. T., & Mosquera, R. A. C. (2021). Estabilidad oxidativa del aceite de girasol en diferentes condiciones de almacenamiento. *La Técnica*, (26), 92-99.
- 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.
- Ordoñez, R., Atarés, L., & Chiralt, A. (2023). Multilayer antimicrobial films based on starch and PLA with superficially incorporated ferulic or cinnamic acids for active food packaging purposes. *Food Chemistry Advances*, 2, 100250.
- Ortega, F., Versino, F., López, O. V., & García, M. A. (2022). Biobased composites from agro-industrial wastes and by-products. *Emergent Materials*, 5(3), 873-921.

- Pirsa, S. (2020). Biodegradable film based on pectin/Nano-clay/methylene blue: Structural and physical properties and sensing ability for measurement of vitamin C. *International Journal of Biological Macromolecules*, 163, 666-675.
- Priyadarshi, R., & Rhim, J. W. (2020). Chitosan-based biodegradable functional films for food packaging applications. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 62, 102346.
- Reglamento, U. E. nº 2568/91 de 11 de julio de 1991. *Características de los aceites de oliva y de los aceites de orujo de oliva y sobre sus métodos de análisis*.
- Rocca-Smith, J. R., Chau, N., Champion, D., Brachais, C. H., Marcuzzo, E., Sensidoni, A., ... & Debeaufort, F. (2017). Effect of the state of water and relative humidity on ageing of PLA films. *Food chemistry*, 236, 109-119.
- Singh, R., Kumar, R., Pawanpreet, Singh, M., & Singh, J. (2022). On mechanical, thermal and morphological investigations of almond skin powder-reinforced polylactic acid feedstock filament. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 35(2), 230-248.
- Siracusa, V. (2012) Food Packaging Permeability Behaviour: A Report. *International Journal of Polymer Science*, 2012, 1-11.
- Srinivasan, S., Xiong, Y. L., & Decker, E. A. (1996). Inhibition of protein and lipid oxidation in beef heart surimi-like material by antioxidants and combinations of pH, NaCl, and buffer type in the washing media. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44(1), 119-125.
- Talón, E., Vargas, M., Chiralt, A., & González-Martínez, C. (2019). Antioxidant starch-based films with encapsulated eugenol. Application to sunflower oil preservation. *Lwt*, 113, 108290.
- Topuz, F., & Uyar, T. (2020). Antioxidant, antibacterial and antifungal electrospun nanofibers for food packaging applications. *Food Research International*, 130, 108927.
- Vargas, C. G., Costa, T. M. H., de Oliveira Rios, A., & Flôres, S. H. (2017). Comparative study on the properties of films based on red rice (*Oryza glaberrima*) flour and starch. *Food Hydrocolloids*, 65, 96-106.
- Varghese, S. A., Pulikkalparambil, H., Promhuad, K., Srisa, A., Laorenza, Y., Jarupan, L., ... & Harnkarnsujarit, N. (2023). Renovation of Agro-Waste for sustainable food packaging: A Review. *Polymers*, 15(3), 648. Industry: Towards a Sustainable Bioeconomy (pp. 237-267). Cham: Springer Nature Switzerland.
- Yahia, R., Owda, M. E., Abou-Zeid, R. E., Abdelhai, F., El-Gamil, H. Y., Abdo, A. M., & Ali, A. A. (2023). Biodegradable, UV absorber and thermal stable bioplastic films from waxy corn starch/polyvinyl alcohol blends. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-18.