



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

Caracterización de films biodegradables a base de almidón
obtenido del residuo de horchata de chufa

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ciencia y Tecnología de los Alimentos

AUTOR/A: Alcantara Lucas, Helena

Tutor/a: Martín Esparza, María Eugenia

Cotutor/a: Chiralt Boix, M^a Amparo

Cotutor/a: González Martínez, María Consuelo

Director/a Experimental: Patrón Espá, Anita del Rosario

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024

RESUMEN

La acumulación de plásticos en el entorno natural sigue siendo hoy en día un serio desafío medioambiental y, en este sentido, es de especial importancia el desarrollo de materiales biodegradables para el envasado de alimentos. Por otra parte, y conforme a los fundamentos de la economía circular, ha aumentado el interés por revalorizar los subproductos de la industria agroalimentaria para crear nuevos materiales sostenibles. En este sentido, se ha utilizado el residuo de la elaboración de horchata de chufa para obtener almidón con el que se formularon películas mediante las técnicas de casting y de termoprocesado. Los films obtenidos se caracterizaron a distintos tiempos de almacenamiento (1 y 5 semanas a 25 °C y 53 % de humedad relativa), en términos de su humedad de equilibrio, solubilidad, capacidad de hinchamiento, espesor, propiedades mecánicas, ópticas, térmicas y capacidad de barrera a diferentes gases y se compararon con películas formuladas con almidón de maíz termoprocesadas con el fin de valorar sus propiedades como futuro material de envasado. Las películas de almidón de chufa (AC) fueron más rígidas y menos extensibles que las de almidón de maíz, siendo las obtenidas por termoprocesado las que presentaron una mayor estabilidad mecánica tras 5 semanas de almacenamiento, lo que indica un menor progreso de los mecanismos de retrogradación. La capacidad de barrera al oxígeno y la absorción de luz a bajas longitudes de onda (400-500 nm) de los films a base de AC fue mayor que los de almidón de maíz. Asimismo, la estabilidad térmica de todas las películas fue similar. Por otro lado, las películas de AC obtenidas por casting presentaron valores más bajos del módulo de elasticidad y resistencia a la fractura y mayor permeabilidad al oxígeno que los films obtenidos por termoprocesado. Los films obtenidos por casting presentaron un comportamiento más plástico a las 5 semanas, lo que sugiere una posible acción enzimática. Los resultados obtenidos reflejan la potencial revalorización del almidón obtenido a partir del subproducto de la elaboración de la horchata de chufa para la obtención de películas termoprocesadas biodegradables destinadas al envasado de alimentos, dando valor al residuo.

Palabras clave: materiales biodegradables; envasado de alimentos; residuo de horchata de chufa; casting; termoprocesado; almidón de maíz.

RESUM

L'acumulació de plàstics en l'entorn natural continua sent hui dia un seriós desafiament mediambiental i, en este sentit, és d'especial importància el desenvolupament de materials biodegradables per a l'envasament d'aliments. D'altra banda, i conforme als fonaments de l'economia circular, ha augmentat l'interés per revaloritzar els subproductes de la indústria agroalimentària per a crear nous materials sostenibles. En este sentit, s'ha utilitzat el residu de l'elaboració d'orxata de xufa per a obtindre midó amb el qual es van formular pel·lícules mitjançant les tècniques de càsting i de termoprocessament. Els films obtinguts es van caracteritzar a diferents temps d'emmagatzematge (1 i 5 setmanes a 25 °C i 53 % d'humitat relativa), en termes de la seua humitat d'equilibri, solubilitat, capacitat d'inflament, grossària, propietats mecàniques, òptiques, tèrmiques i capacitat de barrera a diferents gasos i es van comparar amb pel·lícules formulades amb midó de dacsa termoprocessades amb la finalitat de valorar les seues propietats com a futur material d'envasament. Les pel·lícules de midó de xufa (AC) van ser més rígides i menys extensibles que les de midó de dacsa, sent les obtingudes per termoprocessament les que van presentar una major estabilitat mecànica després de 5 setmanes d'emmagatzematge, la qual cosa indica un menor progrés dels mecanismes de retrogradació. La capacitat de barrera a l'oxigen i l'absorció de llum a baixes longituds d'ona (400-500 nm) dels films a base d'AC va ser major que els de midó de dacsa. Així mateix, l'estabilitat tèrmica de totes les pel·lícules va ser similar. D'altra banda, les pel·lícules d'AC obtingudes per càsting van presentar valors més baixos del mòdul d'elasticitat i resistència a la fractura i major permeabilitat a l'oxigen que els films obtinguts per termoprocessament. Els films obtinguts per càsting van presentar un comportament més plàstic a les 5 setmanes, la qual cosa suggerix una possible acció enzimàtica. Els resultats obtinguts reflectixen el potencial del midó obtingut a partir del subproducte de l'elaboració de l'orxata de xufa per a l'obtenció de pel·lícules termoprocessades biodegradables destinades a l'envasament d'aliments, donant valor al residu.

Paraules clau: materials biodegradables; envasament d'aliments; residu d'orxata de xufa; càsting; termoprocessament; midó de dacsa.

ABSTRACT

The accumulation of plastics in the natural environment remains a serious environmental challenge today, making the development of biodegradable materials for food packaging particularly important. Furthermore, in accordance with the principles of the circular economy, there has been an increasing interest in revalorizing by-products from the agro-food industry to create new sustainable materials. In this context, the residue from the production of tiger nut horchata was used to extract starch, which was then utilized to formulate films through casting and thermoprocessing techniques. These films were characterized at different storage times (1 and 5 weeks at 25 °C and 53 % relative humidity) in terms of their equilibrium moisture content, solubility, swelling capacity, thickness, mechanical properties, optical properties, thermal properties, and gas barrier capacity, and were compared with films made from thermoprocessed corn starch to evaluate their potential as future packaging materials. The films derived from tiger nut starch (TNS) exhibited greater rigidity and lower extensibility compared to those made from corn starch, with the thermoprocessed films demonstrating higher mechanical stability after 5 weeks of storage, indicating a reduced progression of retrogradation mechanisms. The oxygen barrier capacity and light absorption at low wavelengths (400-500 nm) of the TNS-based films were superior to those of the corn starch films. Additionally, the thermal stability of all films was found to be similar. Conversely, the TNS films obtained through casting showed lower elastic modulus and fracture resistance values, as well as higher oxygen permeability compared to the thermoprocessed films. The casting films also exhibited more plastic behavior after 5 weeks, suggesting possible enzymatic activity. These results reveal the potential of starch extracted from the by-product of tiger nut horchata production to produce biodegradable thermoprocessed films for food packaging applications, adding value to this waste from the agro-food industry.

Key words: biodegradable materials; food packaging; residue of tiger nut horchata; casting; thermoprocessing; corn starch.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis tutoras la oportunidad de haber podido realizar mi trabajo final de grado en su grupo de investigación y, en especial a Eugenia, por la confianza que has puesto en mí, por tu paciencia y por haberme brindado tus conocimientos siempre que lo he necesitado.

A Anita, por enseñarme de la mejor manera posible una pequeña parte del mundo de la investigación, por todo lo que he aprendido durante el desarrollo del trabajo, tanto experimentalmente como personalmente, por ser tan paciente cuando las cosas no salían como esperábamos y por estar siempre pendiente de mí tanto dentro de los laboratorios como fuera de estos.

Finalmente, me gustaría dedicar este trabajo a mis padres y a Santi, por guiarme y estar ahí en todo momento y por apoyarme en cada decisión que he tomado.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. LA PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DE LOS RESIDUOS PLÁSTICOS	1
1.2. ENVASES BIODEGRADABLES COMO ALTERNATIVA.....	2
1.3. EL ALMIDÓN: CARACTERÍSTICAS Y ESCTRUCTURA.....	3
1.4. LA CHUFA.....	5
1.4.1. Características y cultivo.....	5
1.4.2. La horchata de chufa	7
1.4.3. Residuo sólido de la producción de horchata de chufa	9
2. OBJETIVOS.....	12
3. MATERIALES Y MÉTODOS	13
3.1. MATERIAS PRIMAS	13
3.2. OBTENCIÓN DE LOS FILMS	13
3.2.1. Obtención de films por mezclado en fundido y termoprocesado	13
3.2.2. Obtención de films por casting.....	15
3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS FILMS.....	16
3.3.1. Microestructura.....	16
3.3.2. Humedad de equilibrio y espesor	17
3.3.3. Propiedades ópticas	18
3.3.4. Propiedades térmicas	19
3.3.5. Propiedades de barrera.....	19
3.3.6. Propiedades mecánicas	22
3.3.7. Solubilidad y capacidad de hinchamiento	23
3.3.8. Análisis estadístico	24
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	25
4.1. MICROESTRUCTURA.....	25
4.2. PROPIEDADES ÓPTICAS	26
4.3. HUMEDAD DE EQUILIBRIO, SOLUBILIDAD Y CAPACIDAD DE HINCHAMIENTO	29
4.4. PROPIEDADES DE BARRERA.....	30
4.5. PROPIEDADES TÉRMICAS.....	31
4.6. PROPIEDADES MECÁNICAS	35
5. CONCLUSIONES.....	38
6. BIBLIOGRAFÍA.....	39

Índice de figuras

Figura 1. Estructura química de la amilosa.	4
Figura 2. Estructura química de la amilopectina	4
Figura 3. Cruces de malta en los gránulos de almidón observados al microscopio con luz polarizada.....	5
Figura 4. Izquierda: cultivo de la planta de la chufa; derecha: los tubérculos de la planta, es decir, la chufa.....	5
Figura 5. Cuota de mercado de la producción mundial de chufa para los diferentes países. 6	
Figura 6. Diagrama de flujo del proceso de elaboración de la horchata de chufa.....	9
Figura 7. Diagrama de flujo de los subproductos de la horchata de chufa y sus características.. ..	10
Figura 8. Izquierda: preparación de la muestra; derecha: mezcladora.	14
Figura 9. Prensa empleada para la elaboración de films por termoprocesado	14
Figura 10. Izquierda: materiales necesarios para el montaje; derecha: preparación de la muestra para el termoprocesado.	15
Figura 11. Montaje para la elaboración de films de almidón de chufa por casting.....	16
Figura 12. Crisoles de vidrio para determinar la humedad en equilibrio.	17
Figura 13. Micrómetro digital para la medida de los espesores en los ensayos de permeabilidad y de propiedades mecánicas.	17
Figura 14. Colorímetro empleado para las medidas de color de las diferentes formulaciones.	19
Figura 15. Izquierda: equipo para TGA; derecha: colocación de muestras en el equipo para DSC.	19
Figura 16. Izquierda arriba: instrumental necesario para el ensayo; derecha arriba: montaje listo para el ensayo; izquierda abajo: disposición de los montajes en desecadores individuales; derecha abajo: recorte de los films para realizar el ensayo.....	21
Figura 17. Izquierda: Ox-Tran; derecha: muestras de los films para el ensayo de permeabilidad al oxígeno.....	21
Figura 18. Izquierda: texturómetro; derecha: ruptura de los films tras los ensayos.....	23
Figura 19. Izquierda arriba: resultado de las muestras de ACT tras la centrifuga; derecha arriba: resultado de las muestras de ACC tras la centrifuga; izquierda abajo: resultado de las muestras de AM tras la centrifuga; derecha abajo: condiciones de la centrifuga.....	24
Figura 20. Micrografías (1000x) superficiales (A, C y E) y transversales (B, D y F) obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM) de los films de almidón de maíz (A y B), de almidón del residuo de chufa termoformado (C y D), y de almidón del residuo de chufa obtenido por casting (E y F).....	26
Figura 21. Espectros de transmitancia interna (Ti) entre 400 y 700 nm para las distintas formulaciones y semanas de acondicionamiento.....	27
Figura 22. Curvas de pérdida de peso (A) y curvas dTGA (B) de los films obtenidas tras el análisis termogravimétrico	32

Figura 23. Curvas típicas de tensión-deformación (σ - ϵ_H) para las diferentes formulaciones y tiempo de almacenamiento (1S y 5S). 36

Índice de tablas

Tabla 1. Valores aproximados de la composición de la chufa	6
Tabla 2. Valores de la producción mundial de chufa en el año 2023.....	7
Tabla 3. Condiciones de termoprocesado	15
Tabla 4. Valores de transmitancia interna a 550 nm (Ti550 nm) y a 450 nm (Ti450 nm) para cada formulación tras 1 y 5 semanas de acondicionamiento (media \pm desviación estándar)	28
Tabla 5. Valores de la luminosidad (L^*), croma (C^*ab) y tono (h^*ab) de las distintas formulaciones tras 1 y 5 semanas de acondicionamiento (media \pm desviación estándar)...	29
Tabla 6. Valores de humedad de equilibrio (x_{we}), solubilidad (S) y capacidad de hinchamiento (SP) para cada formulación (media \pm desviación estándar)	30
Tabla 7. Valores de la permeabilidad al vapor de agua (WVP), al oxígeno (OP) y al limoneno (LP) de las distintas formulaciones tras 1 y 5 semanas de acondicionamiento (media \pm desviación estándar)	31
Tabla 8. Valores de la temperatura de inicio (T_o), temperatura del pico de la degradación térmica (T_p), pérdida de peso (%W) de los films para cada evento térmico para las diferentes formulaciones a 1 y 5 semanas de almacenamiento (media \pm desviación estándar). Primeros tres eventos térmicos.	33
Tabla 9. Valores de la temperatura de inicio (T_o), temperatura del pico de la degradación térmica (T_p), pérdida de peso (%W) y masa residual (MR) para las diferentes formulaciones a 1 y 5 semanas de almacenamiento en el cuarto evento térmico (media \pm desviación estándar).....	34
Tabla 10. Valores de los espesores de cada muestra del film en función del tipo de formulación y del tiempo de almacenamiento (media \pm desviación estándar).....	35
Tabla 11. Valores del módulo de elasticidad (EM), tensión de fractura (σ) y porcentaje de elongación en el punto de rotura (ϵ_H) de los films en función del tipo de formulación y de las semanas de acondicionamiento a 25 °C y 53 % HR (media \pm desviación estándar).....	37

Anejos

ANEJO I. Objetivos de Desarrollo Sostenible de la agenda 2030	1
---	---

ANEJO I. Objetivos de Desarrollo Sostenible de la agenda 2030

Este trabajo está relacionado principalmente con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) número 9 “Industria, innovación e infraestructuras”, número 12 “Producción y consumo responsables”, número 13 “Acción por el clima” y número 14 “Vida submarina”.

El Objetivo 9 “Industria, innovación e infraestructuras” precisa la necesidad de promover la investigación científica y que las empresas cuenten con tecnologías que fomenten la innovación de los sectores industriales. Con este trabajo, se ha llevado a cabo un desarrollo experimental procedente de un grupo de investigación dedicado a la innovación en el sector alimentario, específicamente en el ámbito de los biopolímeros.

El Objetivo 12 “Producción y consumo responsables” pretende asegurar que tanto consumidores como empresas adquieran hábitos sostenibles, con el fin de generar una concienciación sobre la necesidad de cambiar a prácticas sostenibles. Uno de los sectores que está involucrado es el de los alimentos, debido al excesivo desperdicio alimentario. En este trabajo, se ha empleado el residuo sólido producido durante la fabricación de la horchata de chufa para extraer el almidón y así poder elaborar films biodegradables. De esta manera, hay un aprovechamiento de los recursos al minimizar los residuos y se promueve una economía circular.

El Objetivo 13 “Acción por el clima” solicita tomar medidas urgentes que transformen las que hay actualmente. El aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero está haciendo que haya una evolución más rápida del cambio climático, con graves consecuencias relacionadas con los fenómenos meteorológicos. Las emisiones de gases de efecto invernadero de los plásticos se originan durante todo el ciclo de producción, desde la extracción de los combustibles fósiles hasta la gestión de los desechos plásticos. En este trabajo se muestra el compromiso de sustituir los envases de plástico convencionales por films biodegradables para evitar, entre otros, los problemas ocasionados por los plásticos y su producción.

El Objetivo 14 “Vida submarina” requiere proteger los océanos, los mares y los recursos marinos de manera sostenible. El desecho marino que produce más daño es el plástico, elevando cada vez más la contaminación marina. Por desgracia, esta contaminación está en pleno crecimiento, con cifras que se duplicarán e incluso triplicarán con el paso de los años. Tal y como se ha comentado anteriormente, con el uso de films biodegradables se evitarían parte de los problemas ocasionados por el uso de envases plásticos como, en este caso, la supervivencia de la vida marina, que afectaría en consecuencia a la cadena alimentaria.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. LA PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DE LOS RESIDUOS PLÁSTICOS

Los plásticos son compuestos sintéticos hechos a base de carbono y que, mayoritariamente, derivan del petróleo y de otros combustibles fósiles. Estos también pueden contener aditivos como pigmentos, retardantes de llama, antioxidantes o agentes antiestáticos. Una de las características que definen su amplia aplicación es la durabilidad. Este aspecto es tanto una ventaja como una desventaja, ya que la mayoría de los plásticos no son biodegradables y, por tanto, llegan a permanecer en el medio durante cientos de años. Por ejemplo, el filtro de los cigarrillos puede permanecer 5 años, las bolsas de plástico 20 años, los vasos de plástico 50 años y las redes de arrastre hasta 600 años (NEO, 2018).

Desde 1950 hasta 2012, la producción de plástico ha experimentado un crecimiento de 8,7 % cada año, traduciéndose en una producción de 1,7 a más de 300 millones de toneladas anuales (Gourmelon, 2015). Por ejemplo, en 2016, los 27 países de la Unión Europea, junto con Noruega y Suiza, produjeron 60 millones de toneladas de plástico y 27 millones de toneladas de residuos plásticos. De los 27 millones de toneladas de residuos, solo el 31 % se envió para su reciclaje, el 27 % terminó en los vertederos y el resto se quemó para producir energía. El 50 % de los residuos plásticos generados por Italia, Francia y España terminan en vertederos y el conjunto de plásticos reciclados en Europa solo representa el 6 % (NEO, 2018). Los retrasos y carencias encontrados durante la gestión de los residuos plásticos es la causa principal de contaminación por plásticos en los países mediterráneos.

Según un informe de la organización no gubernamental WWF del año 2018, el mar Mediterráneo es uno de los mares más contaminados por plásticos. De los residuos presentes en el mar abierto, en los fondos marinos y en las playas del mar Mediterráneo, estos representan un 95 % y provienen principalmente de Turquía (144 toneladas/día) y España (126 toneladas/día), seguidos de Italia (90 toneladas/día), Egipto (77 toneladas/día) y Francia (66 toneladas/día) (Alessi & Di Carlo, 2018).

Como primer productor mundial de plásticos se encuentra China y, en segundo lugar, Europa, con un vertido entre 150.000 y 500.000 toneladas de macroplásticos y de 70.000 a 130.000 toneladas de microplásticos al mar anualmente. Los macroplásticos, como bolsas, colillas, botellas, tapones o pajitas, pueden llegar a herir, asfixiar e incluso matar a muchas especies marinas. Sin embargo, los microplásticos son los que alcanzan niveles récord en el mar Mediterráneo, con una concentración que cuadruplica a los niveles encontrados en la "Isla de plástico" del océano Pacífico Norte. Estos pequeños plásticos de menos de 5 mm llegan a entrar en la cadena alimentaria y ponen en riesgo la salud tanto de las especies marinas como de los humanos (NEO, 2018).

Se estima que para 2025 el océano contará con una tonelada de plástico por cada tres toneladas de pescado, mientras que en 2050 es probable que los océanos tengan (en peso) más plásticos que peces (Ellenmacarthurfoundation.org, 2017).

España no cuenta con restricciones para vertederos y la ley sobre residuos y envases se ajusta a la directiva de residuos de la UE. Sin embargo, las Islas Baleares, dada la masificación de turismo en la época estival, elaboró una serie de leyes para prohibir el plástico de un solo uso en sus playas (Suárez, 2019).

1.2. ENVASES BIODEGRADABLES COMO ALTERNATIVA

Actualmente, existe una amplia gama de envases de diferentes materiales y características que tienen como finalidad satisfacer las necesidades tanto de los productos alimenticios como de los consumidores. Es por esto que, a la hora de escoger el envase ideal para cada producto, se deben tener en cuenta varios parámetros, como las características del producto, la vida útil, la posibilidad de reutilizar o reciclar el envase, los costes o el tipo de transporte (López, 2011).

En un principio, los materiales más utilizados para la fabricación de envases eran el metal, el vidrio y el papel. Sin embargo, estos materiales han sido sustituidos de manera gradual por polímeros provenientes de la industria petroquímica, dada su mayor flexibilidad, su bajo coste, sus características físicas, químicas y ópticas, que los hacen muy convenientes para infinidad de usos (López, 2011). Teniendo en cuenta la amenaza medioambiental grave que implica su acumulación, se han llevado a cabo numerosos estudios en cuanto a investigación y desarrollo de nuevos materiales de envasado para valorar posibles alternativas, como el uso de materiales biodegradables a partir de materias primas renovables.

Los materiales biodegradables cuentan con varias ventajas, como la capacidad de ser degradados por el medio ambiente (expuestos a condiciones óptimas de humedad, microorganismos presentes en el suelo y oxígeno) en sustancias simples (agua y CO₂) y biomasa (López, 2011). A la hora de reemplazar los envases sintéticos convencionales por materiales biodegradables, se reduciría el uso de recursos no renovables y disminuirían los residuos ambientales gracias al reciclado biológico. Si bien es cierto que estos materiales son más caros que los convencionales, al mejorar las prácticas de producción, de manera que estas se realicen a escala industrial y se aumenten los costes de los recursos fósiles, se obtendría una situación económica más favorable.

Dentro de los materiales que pueden utilizarse en la fabricación de envases se encuentran las películas biodegradables. El uso de las películas biodegradables viene determinado por las propiedades barrera y mecánicas, dependientes de la microestructura y composición.

A la hora de elaborar las distintas formulaciones, estas deben contener al menos un componente que sea capaz de formar una matriz cohesiva y continua. Los materiales base que se suelen utilizar son las proteínas (de gluten, de suero o de leche), los lípidos (ceras naturales o ácidos grasos) y polisacáridos (celulosa y derivados, almidón y otros hidrocoloides) (Embuscado y Huber, 2009). Además, hay que incluir plastificantes para mantener la integridad de las películas, ya que estos disminuyen la fragilidad e incrementan la flexibilidad y la resistencia a la ruptura (Sothornvit y Krochta, 2005). Una vez se adiciona

el plastificante a la formulación, este se asocia de manera física y química con el polímero, por lo que es importante que el plastificante y el polímero sean compatibles. Algunos ejemplos de plastificantes utilizados en el envasado de alimentos son los polialcoholes, como el glicerol, sorbitol, manitol, sacarosa, propilenglicol y polietilenglicol, siendo el agua el más común (Lazaridou y Biliaderis, 2002).

Para desarrollar películas, se usan muchos polímeros biodegradables como el PoliHidroxiButilValerato (PHBV), el ácido poliláctico (PLA) o el almidón de distintas fuentes vegetales, el cual es muy interesante por su gran disponibilidad, bajo coste y fácil extracción.

1.3. EL ALMIDÓN: CARACTERÍSTICAS Y ESTRUCTURA

El almidón es la principal sustancia de reserva de las plantas. Es un nutriente rico, no tóxico, renovable y de bajo coste, que representa entre el 80-90 % de los polisacáridos en la alimentación humana. Aunque la fuente principal de almidón para uso humano son los cereales, también son cultivos importantes las raíces y los tubérculos. Los cultivos de tubérculos más importantes en cuanto a producción mundial son la patata (46 %), la mandioca (28 %), la batata (18 %) y el ñame (6 %) (FAO, 2024). El almidón puede utilizarse en la industria alimentaria como ligante, estabilizante de espumas, gelificante, glaseante, humectante, estabilizante, texturizante y espesante, así como en otras industrias como la del papel, en la textil o en la farmacéutica (López, 2011).

El almidón está formado por dos tipos de moléculas, la amilosa, de estructura lineal, y que supone un porcentaje entre el 20 y el 30 %, y la amilopectina, de estructura ramificada, que varía del 70 al 80 %. Estas proporciones dependen de la fuente vegetal (López, 2011). En función de la relación amilosa/amilopectina y de la organización física dentro de la estructura granular, los almidones poseen propiedades fisicoquímicas y funcionales particulares (Bello-Pérez, 1995).

En cuanto a los dos tipos de moléculas que componen el almidón, la amilosa está compuesta por cadenas de α -D-glucopiranosas unidas por enlaces glucosídicos α -(1 \rightarrow 4) (Figura 1). Aunque la estructura de la amilosa es en su mayoría lineal, también cuenta con una pequeña proporción de ramificaciones por enlaces α -(1 \rightarrow 6) (Thomas y Atwell, 1999). Tiene un tamaño molecular entre $1 \cdot 10^5$ y $1 \cdot 10^6$ Da y puede contener entre 500 y 6.000 unidades de glucosa (Mendoza et al., 2017). La estructura lineal y su gran longitud le otorgan propiedades únicas, como la capacidad para formar complejos con yodo, alcoholes o ácidos orgánicos, y su tendencia a asociarse consigo misma. Al enfriarse, tiende a la retrogradación, por lo que cristaliza formando geles de almidón y da como resultado un aumento en la viscosidad de la solución (López, 2011).

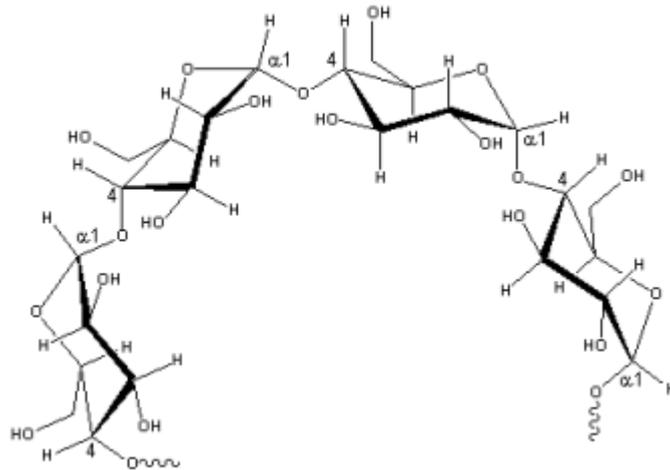


Figura 1. Estructura química de la amilosa. Fuente: López (2011).

Por otra parte, la amilopectina está formada por cadenas de α -D-glucosa unidas por enlaces α -(1 \rightarrow 4) (Figura 2). Su estructura es más ramificada que la amilosa al tener entre el 4 y el 5 % de los enlaces del tipo α -(1 \rightarrow 6). El tamaño molecular ronda los 10^8 Da y cuenta con aproximadamente 600.000 unidades de glucosa. Dada la estructura ramificada y el alto peso molecular, posee una alta viscosidad intrínseca. Al calentarse en agua, se obtienen soluciones claras y de alta viscosidad, siendo además filamentosas y cohesivas. A diferencia de la amilosa, estas soluciones no retrogradan ni forman geles (López, 2011).

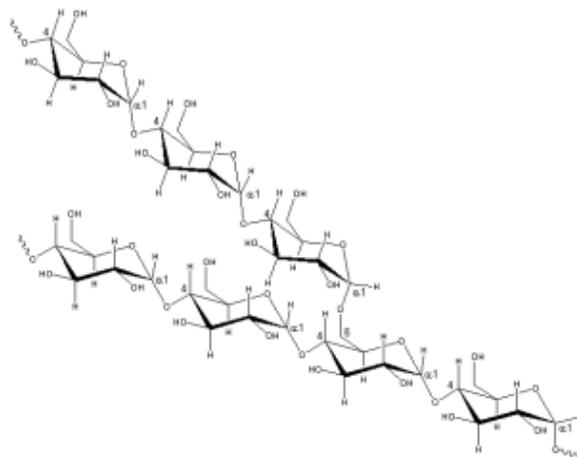


Figura 2. Estructura química de la amilopectina. Fuente: López (2011).

Los gránulos de almidón son anisotrópicos, es decir, poseen propiedades físicas distintas según la dirección en que se miden. Esto se debe a la presencia de regiones cristalinas en una masa principalmente amorfa. Como resultado, se obtiene el fenómeno de doble refringencia o birrefringencia que, frente a la luz polarizada, se observa como una cruz de malta (Figura 3) (Katz et al., 1993). La parte cristalina tiene un alto grado de organización y está

formada por cadenas de racimos de la amilopectina, mientras que la región amorfa tiene una menor organización y está compuesta por puntos ramificados de la amilopectina y de la amilosa (Zobel, 1998).

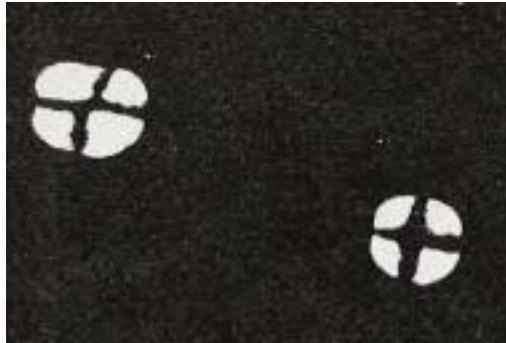


Figura 3. Cruces de malta en los gránulos de almidón observados al microscopio con luz polarizada. Fuente: López (2011).

1.4. LA CHUFA

1.4.1. Características y cultivo

Cyperus esculentus L. var. *Sativus* Boeck (Pascual, 2002) es una planta herbácea que mide entre 40 y 50 cm de alto y produce unos pequeños tubérculos de alrededor de 30 mm de diámetro conocidos como chufas (Figura 4). Esta planta se cultiva en 16 pueblos de la comarca valenciana de L'Horta Nord, donde las tierras poseen las características y las condiciones climáticas apropiadas, como temperaturas cálidas medias entre 18 y 24 °C y climas húmedos con valores medios de 65 a 70 %. Su crecimiento es rápido, tan solo precisa entre 90 y 110 días para madurar y, prácticamente, no necesita fertilizantes (Pascual y Pascual-Seva, 2017). Es un cultivo representativo de la región mediterránea española con una producción anual actual de 9.000 Tm. En la comarca de L'Horta Nord, la producción asciende a 5,3 millones de kg de chufa seca anuales, estando protegidos un 90 % de ellos por la Denominación de Origen (Neagu et al., 2020).

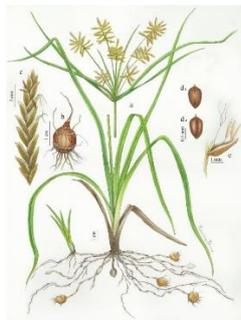


Figura 4. Izquierda: cultivo de la planta de la chufa; derecha: los tubérculos de la planta, es decir, la chufa. Fuente: Pinterest.com (izquierda); Frutoseco.com (derecha)

La composición nutricional de la chufa se recoge en la Tabla 1 (Yu et al., 2022). Como se puede observar, este tubérculo es una interesante fuente de carbohidratos y de lípidos. Estos últimos contienen una elevada cantidad de ácidos grasos monoinsaturados. La chufa también cuenta con sustancias bioactivas como ácidos orgánicos, alcaloides y fenoles.

Tabla 1. Valores aproximados de la composición de la chufa

Nutrientes	Cantidad (%)
Almidón	23,21 – 48,12
Lípidos	22,14 – 44,92
Proteínas	3,28 – 8,45
Fibra	8,26 – 15,47
Cenizas	1,60 – 2,60

La chufa, también conocida como “nuez subterránea”, se cultiva en todo el mundo debido a su alto rendimiento y su gran capacidad de aprovechamiento. Los principales países productores son Estados Unidos, China y Alemania, con España representando el 3 % de la producción mundial (Figura 5, Tridge.com, 2021). En algunos países se usa como alimento directamente, en otros se usa para fabricar bebidas alcohólicas o no alcohólicas, también se usa como cebo para la pesca de carpas y, sobre todo, se usa como pienso para alimentación animal por su alto aporte nutricional y calórico. En España, se cultiva para la fabricación de una bebida refrescante de aspecto lácteo, llamada “horchata de chufa”, muy típica de la época estival, y también se cultiva para su exportación, ya que actualmente el consumo de la horchata se ha hecho muy popular en otros países y el mercado de la chufa está en auge a nivel mundial (Yu et al., 2022).

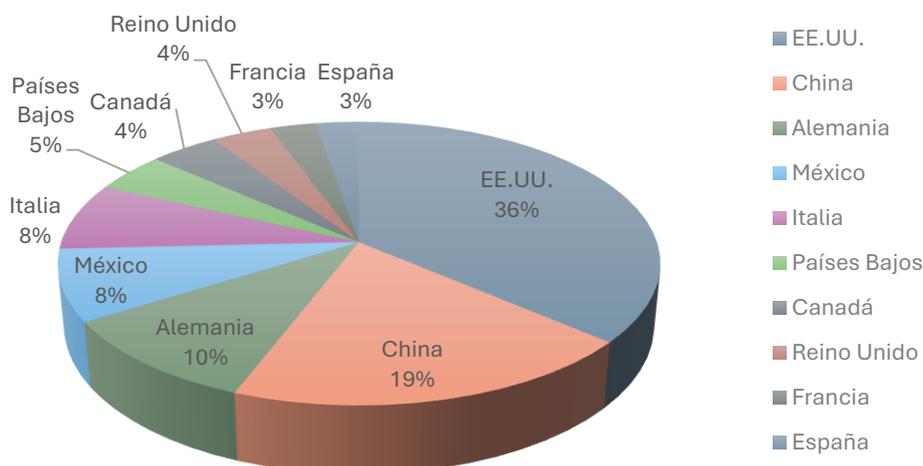


Figura 5. Cuota de mercado de la producción mundial de chufa para los diferentes países (Tridge.com, 2021). Fuente: elaboración propia.

En la Tabla 2 se pueden observar los porcentajes de exportación y de importación de los países con mayor producción mundial del año 2023. Actualmente, Georgia es el principal

exportador de chufa y le siguen otros países como Argentina, Filipinas, Guyana (América del Sur), Granada (Caribe) y Santo Tomé y Príncipe (África). Cabe destacar el gran aumento en cuanto a valor de exportación que ha tenido Filipinas en un año, pasando de los 61.600 \$ en el año 2022 a los 150.080 \$ en el año 2023.

Tabla 2. Valores de la producción mundial de chufa en el año 2023

País	Porcentaje de exportación (%)	Valor de exportación (\$)	Porcentaje de importación (%)
Georgia	73,43	984.990	2,06
Argentina	15,21	204.070	0,85
Filipinas	11,19	150.080	76,87
Guyana	0,16	2.110	0,38
Granada	0,00	60	2,78
Santo Tomé	0,00	55	-

1.4.2. La horchata de chufa

La horchata es una bebida que se elabora a partir de chufa, agua potable y azúcar. Estos ingredientes deben cumplir con los requisitos exigidos por sus reglamentaciones específicas o, en su defecto, el Código Alimentario Español, tal y como se especifica en el Real Decreto 1338/1998. Como agentes aromáticos, únicamente podrán utilizarse canela y/o corteza de limón y sus esencias o extractos.

Según el Consejo Regulador de la Denominación de Origen Chufa de Valencia, la horchata se trata de una bebida energética y nutritiva, de origen vegetal y con propiedades cardiovasculares que ayudan a disminuir el colesterol y los triglicéridos por su alto índice de ácido oleico, similar al del aceite de oliva. También es apta para personas con hipertensión por su bajo contenido en sodio. Además, es rica en minerales como el fósforo, magnesio, potasio, calcio y hierro. También cuenta con grasas insaturadas y proteínas.

Entre las diferentes clases de horchata se encuentran la natural, la natural pasteurizada, la esterilizada, la UHT y la concentrada.

La horchata de chufa natural se prepara con una proporción adecuada de chufa, agua y azúcar para que el producto tenga un mínimo de 12 % de sólidos solubles (expresados en grados Brix a 20 °C). El contenido mínimo de almidón es del 2,2 % y el de grasas del 2,5 %. Los azúcares totales expresados en sacarosa pueden superar el 10 %. El pH mínimo es de 6,3 y esta horchata puede presentarse en forma líquida, granizada o congelada.

La horchata natural pasteurizada es la horchata de chufa natural sometida a un tratamiento de pasteurización a una temperatura inferior a 72 °C. La composición y características organolépticas son las mismas que en la horchata natural.

La horchata esterilizada es aquella que se somete a un tratamiento térmico para destruir posibles microorganismos y sus formas de resistencia. En este caso, el contenido en almidón

se ve eliminado o transformado total o parcialmente. En cuanto a la composición, tiene un 12 % de sólidos solubles (expresados como grados Brix a 20 °C), un 2 % de grasas, un 10 % de azúcares totales expresados como sacarosa y un pH mínimo de 6,3.

La horchata UHT es aquella que su contenido en almidón se ve eliminado o transformado total o parcialmente y se somete a un tratamiento térmico UHT posterior al envasado aséptico para destruir posibles microorganismos y sus formas de resistencia. La composición y características organolépticas son las mismas que en la horchata esterilizada.

La horchata concentrada se prepara con unas proporciones adecuadas de chufa, agua y azúcares de manera que la concentración mínima de sólidos disueltos sea del 42 % (expresados como grados Brix a 20 °C). El pH mínimo es de 6.

El proceso de elaboración de la horchata de chufa (Figura 6) comienza con el lavado de las chufas secas, con la finalidad de eliminar posibles cuerpos extraños, como restos de tierra o impurezas. Para ello, se emplea agua clorada en agitación hasta que esta sale limpia.

A continuación, se seleccionan aquellas chufas que se encuentran en un estado óptimo, eliminando los tubérculos defectuosos. El procedimiento más adecuado es la flotación de los tubérculos en salmuera, con una concentración de sal entre 15 y 17 °Bé. De esta manera, las chufas dañadas por insectos o microorganismos o que no se han desarrollado correctamente, tienen una menor densidad y, por tanto, flotan.

Tras esto, los tubérculos seleccionados se ponen en remojo con agua potable entre 8 y 12 horas, en función de las características de la chufa y del agua empleada. De esta manera, se consigue que los tubérculos absorban agua y se hinchen, disminuyendo así la rugosidad superficial.

La siguiente operación es la desinfección de las chufas rehidratadas con una solución de agua con cloro activo al 1 % con agitación mecánica durante 30 min como mínimo. Seguidamente, se realiza un lavado eficaz para eliminar los residuos germicidas.

Una vez desinfectadas, se trituran en un molino de crucetas añadiendo al mismo tiempo un flujo de agua constante (3 L de agua/kg chufa seca) para facilitar el proceso, evitando el apelmazamiento y la retención de la pasta en el molino. Esto se hace hasta obtener una pasta, que se deja macerar en agua en función del tiempo que hayan estado en remojo.

A continuación, la pasta se introduce en una prensa continua o en prensas con tamiz para separar el líquido del residuo sólido. Al prensar, se obtiene el primer extracto, que se tamiza. El residuo del prensado y del tamizado se mezclan con 2 L de agua/kg chufa, se prensa y se tamiza nuevamente, obteniéndose un segundo extracto que se junta con el primero.

Finalmente, se añade la cantidad deseada de azúcar, en torno a 100-150 g de azúcar por litro. El azúcar se disuelve por agitación y se tamiza para eliminar posibles impurezas sólidas.

En este punto, la horchata de chufa ya está elaborada. Una vez obtenida, debe enfriarse rápidamente a una temperatura de 0 °C. Para su conservación, debe mantenerse a una

temperatura aproximada de 2 °C. Este proceso queda recogido por el Consejo Regulador de la Denominación de Origen Chufa de Valencia.

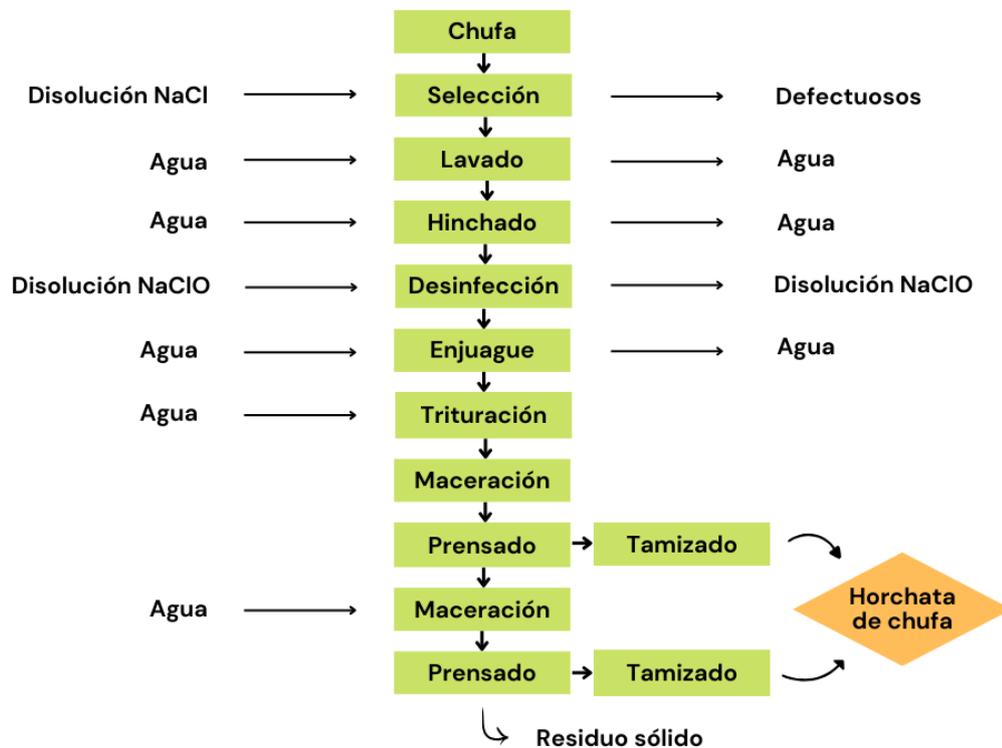


Figura 6. Diagrama de flujo del proceso de elaboración de la horchata de chufa. Fuente: elaboración propia. Datos: Garrido (2021).

1.4.3. Residuo sólido de la producción de horchata de chufa

Los desechos alimentarios son residuos orgánicos que aparecen tras la transformación de las materias primas agrícolas en alimentos. Estos pueden ser líquidos o efluentes y sólidos. El uso de subproductos para su posterior explotación como aditivos alimentarios o suplementos de alto valor nutricional está cobrando cada vez más interés al tratarse en muchos casos de productos de alto valor y con una recuperación que puede ser económicamente atractiva (Murthy y Naidu, 2010). Las instituciones públicas están promoviendo la implantación de nuevas tecnologías en la industria alimentaria para utilizar los subproductos procedentes del procesamiento de alimentos y, así, obtener sustancias de valor añadido, como puede ser la fibra dietética o los pigmentos.

La chufa es un tubérculo que se utiliza aquí en España expresamente para elaborar la horchata de chufa, generando grandes cantidades de subproductos. Para poder reducir los desechos, sería necesario el desarrollo de sistemas optimizados que ayuden a recuperar dichos compuestos valiosos. Para ello, los subproductos deben ser caracterizados para poder aplicar las correctas técnicas de recuperación-procesamiento.

El proceso de la elaboración de la horchata produce una gran cantidad de subproductos (torta o pasta residual), pudiendo suponer hasta el 60 % del material vegetal cosechado, cuya gestión supone un problema adicional para la industria (Sánchez-Zapata et al., 2009). Estos residuos pueden separarse fácilmente mediante técnicas de prensado y filtrado en una parte sólida y una parte líquida, con una composición apta para otras aplicaciones (Figura 7). El rendimiento medio de la separación del subproducto de chufa sólido/líquido es de 47,12 % para el residuo sólido y de 52,88 % para el subproducto líquido (Sánchez-Zapata et al., 2012).

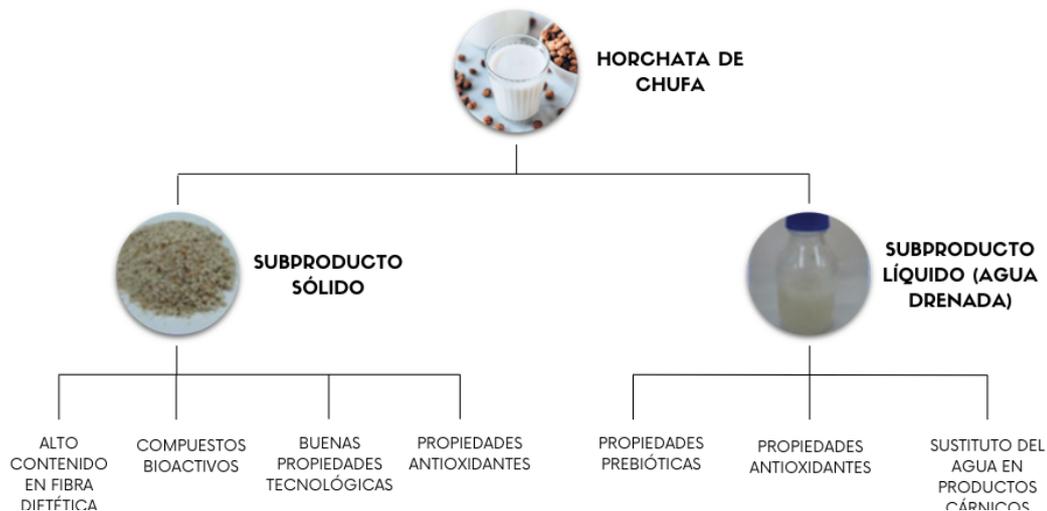


Figura 7. Diagrama de flujo de los subproductos de la horchata de chufa y sus características. Fuente: elaboración propia.

Actualmente, los subproductos tanto sólidos como líquidos de la horchata se utilizan como masa orgánica para la combustión, el compostaje y la alimentación animal (Sánchez-Zapata et al., 2009). También se ha evaluado el posible uso del residuo sólido como una fuente importante de fibra dietética (Sánchez-Zapata et al., 2009) con mayor capacidad de retención de agua y de aceite. Además, también tiene mayor capacidad de estabilizar emulsiones. En la formulación de nuevos productos, se han realizado estudios sobre la incorporación de la fibra proveniente del subproducto de la horchata en chips de trigo y en productos cárnicos con la finalidad de incrementar el nivel nutricional (Llorens et al., 2023). En cuanto a los subproductos líquidos (agua drenada de los subproductos de la horchata), se ha estudiado su reutilización una vez ha sido tratada. La elaboración de horchata tiene un impacto económico y ambiental, ya que precisa de grandes volúmenes de agua. Teniendo en cuenta que la producción de horchata en España se concentra en zonas del sureste del país y que en estas zonas el agua es escasa, una forma de reducir las consecuencias de este problema sería la valorización y reutilización del residuo líquido de la horchata tras su procesamiento. Esta agua drenada contiene compuestos muy beneficiosos tanto tecnológicos como sanitarios y, sometiendo esta agua a diferentes tratamientos, podría reutilizarse para reducir el consumo total de agua.

También se han realizado estudios sobre la sustitución del agua en paté de hígado de cerdo cocido para incrementar el contenido en hierro hemo y una baja formación de metahemoglobina, obteniéndose unas buenas propiedades sensoriales (Sánchez-Zapata et al., 2013b). Otra propuesta fue utilizar los subproductos líquidos de la horchata como fuente de carbono para el crecimiento de bacterias probióticas (*Lactobacillus acidophilus* y *Bifidobacterium*) (Sánchez-Zapata et al., 2013c).

2. OBJETIVOS

Este trabajo tiene como principal objetivo caracterizar películas biodegradables a base de almidón extraído del residuo de la fabricación de horchata de chufa (AC), obtenidas siguiendo dos técnicas diferentes: extensión - secado o casting y mezclado en fundido y termoformado. A su vez, se han obtenido por termoprocesado y se han caracterizado films a base almidón de maíz (AM), al ser una de las fuentes de almidón más utilizadas para producir actualmente bioplásticos mediante procesado termoplástico.

Para la consecución de este objetivo general se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- ✓ Determinación de las condiciones adecuadas para obtener almidón termoplástico por mezclado en fundido con el plastificante (glicerol).
- ✓ Determinación de las condiciones para obtener las películas por casting.
- ✓ Caracterización de las películas de almidón del residuo de chufa obtenidos por casting y termoprocesado, y comparación con los films de almidón de maíz termoprocesado, en términos de su humedad de equilibrio, solubilidad, capacidad de hinchamiento, espesor, propiedades mecánicas, ópticas, térmicas y capacidad de barrera a diferentes gases. Con estos datos se pretende valorar las propiedades del almidón obtenidos del residuo de chufa para su aprovechamiento como material de envasado.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. MATERIAS PRIMAS

Los materiales empleados para la obtención de los films biodegradables fueron almidón de maíz (AM) de Roquette (lote 330975, Lestrem, Francia), almidón obtenido a partir del residuo de la elaboración de horchata de chufa (AC) proporcionado por la Horchatería Rin (Alboraya, Valencia, España) con un contenido en humedad del 62 %, y glicerol de Panreac Química S.A. (pureza 99,5 %, lote 0000474998, Castellar de Vallés, Barcelona, España) como agente plastificante.

La extracción del AC se llevó a cabo siguiendo el método descrito por Patrón et al., (2024). El residuo de horchata de chufa se homogeneizó con agua (ratio 1:10) a temperatura ambiente usando una Thermomix TM-5 (Vorwerk España M.S.L., S.C., Madrid, España) a máxima velocidad (10.200 rpm) durante 5 min. La pasta obtenida se tamizó con una gasa y el líquido obtenido se filtró con un tamiz de nylon de 74 μm . Toda la fase sólida que quedó en ambos filtros se dispersó en 200 mL de agua para terminar de desprender los gránulos de almidón restantes y se volvió a filtrar para agregar esta agua de lavado al resto de la fase líquida. La fase líquida donde se encuentran los gránulos de almidón extraídos se centrifugó a 15.000 G durante 1 h y, a continuación, se descartó el sobrenadante de cada tubo. El almidón obtenido fue lavado 3 veces y, finalmente, secado en estufa de convección natural a 50 °C durante 24 h. El polvo así obtenido fue almacenado correctamente en tarros de vidrio con nitrógeno en el espacio de cabeza para evitar cambios en la humedad. La composición proximal del almidón obtenido con una pureza de 92 % fue de 0,5 % de fibra, 0,15 % de proteína, 1 % de lípidos, 0,4 % de cenizas y 97 % de carbohidratos.

3.2. OBTENCIÓN DE LOS FILMS

Para la obtención de las tres formulaciones ensayadas, se mezcló el almidón de maíz (AM) o el almidón extraído del residuo de la fabricación de horchata de chufa (AC) y el glicerol (plastificante), siendo la cantidad de glicerol el 30 % del peso del polímero. La nomenclatura permite diferenciar las películas obtenidas por casting (ACC) y por mezclado en fundido y termoprocesado (AMT, ACT).

3.2.1. Obtención de films por mezclado en fundido y termoprocesado

Las cantidades de los componentes se establecieron con el fin de preparar 50 g de cada una de las formulaciones. Para acondicionar la muestra antes del mezclado en fundido, el almidón se colocó en desecadores de vidrio con una solución saturada de sal de nitrato de magnesio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) al 53 % de humedad relativa (en el caso de AM) o con una solución sobresaturada de cloruro de sodio (NaCl) al 75 % de humedad relativa (en el caso de AC), y

se mantuvo en esas condiciones durante una semana. A continuación, se introdujo la mezcla de almidón con el 30 % de glicerol con respecto al peso del polímero en una mezcladora interna (Haake PolyLab QC, Thermo Fisher Scientific, Alemania) durante 10 min a 130 °C y 50 rpm (Figura 8). La mezcla obtenida se trituro en frío con nitrógeno líquido en la Thermomix TM-5 (Vorwerk España M.S.L., S.C., Madrid, España) durante 20 s a 10.200 rpm. Por último, los pellets obtenidos se acondicionaron al 53 % de humedad relativa durante una semana.



Figura 8. Izquierda: preparación de la muestra; derecha: mezcladora.

Para el termoprocesado de los pellets se utilizó una prensa de platos calientes (Modelo LP20, Labtech Engineering, Samut Prakan, Tailandia) (Figura 9) con las condiciones que se muestran en la Tabla 3.



Figura 9. Prensa empleada para la elaboración de films por termoprocesado

Tabla 3. Condiciones de termoprocesado

Proceso	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Presión (bar)
Precalentamiento	160	2	0
1 ^{er} calentamiento	160	2	50
2 ^o calentamiento	160	6	100
Enfriamiento	70	3	100

Se dispuso de dos placas metálicas y tres láminas de teflón del mismo tamaño de las placas. Una de estas láminas fue recortada con un círculo en el centro del diámetro de los films que se pretendía obtener. Las láminas se dispusieron apiladas en forma de sándwich entre ambas placas metálicas, siendo la lámina central la recortada inicialmente. Sobre el círculo, se depositaron, ligeramente extendidos, 4 g de pellet acondicionado anteriormente (Figura 10). Finalmente, se puso el montaje en la prensa de manera que las placas metálicas se encontraban en contacto con los platos calientes de la misma.

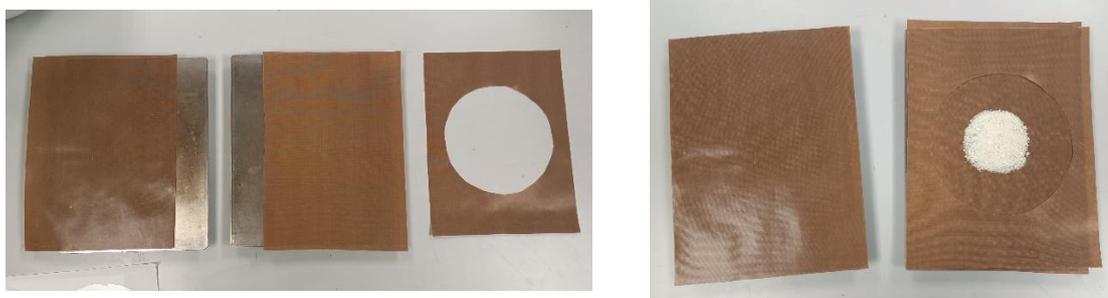


Figura 10. Izquierda: materiales necesarios para el montaje; derecha: preparación de la muestra para el termoprocesado.

Una vez obtenidos los films por termoprocesado, se volvieron a acondicionar a 25 °C y al 0 % o al 53 % de humedad relativa hasta su uso en las pruebas pertinentes.

3.2.2. Obtención de films por casting

Para la obtención de los films, se calculó la cantidad de agua, almidón y glicerol para obtener una solución que tuviese un contenido total de sólidos totales de 1,48 g.

La mezcla de agua y almidón de chufa (AC) se introdujo en una botella de vidrio con agitador magnético y sumergida en un vaso de precipitados lleno de agua con perlas de vidrio (que evitan la ebullición del baño) y se agitó en una placa calefactora (RCT Standard Modelo S000, IKA Staufen, Alemania) durante 10 min a 700 rpm sin aplicar calor. De esta manera, el almidón se dispersó correctamente en frío antes de proceder al mezclado en caliente. Pasados los 10 min, se subió la temperatura a 95 °C y se disminuyó la agitación a 150 rpm. Una vez la mezcla llegó a 95 °C (temperatura medida mediante una sonda), se mantuvo a

dicha temperatura durante 3 h para lograr una total gelatinización del almidón. Transcurrido este tiempo, se bajó la temperatura a 50 °C y se subió la agitación a 700 rpm. Alcanzada esta temperatura, se añadió el glicerol y se mantuvo la mezcla durante 5 min a 700 rpm. Finalmente, se ajustó la cantidad total de disolución con agua y se vertieron 45,54 g de dicha disolución en las placas de teflón de 15 cm de diámetro, las cuales fueron mantenidas a temperatura y humedad controladas (25 °C y 60 % de humedad relativa) durante 24 h para eliminar el agua de las disoluciones formadoras de film.

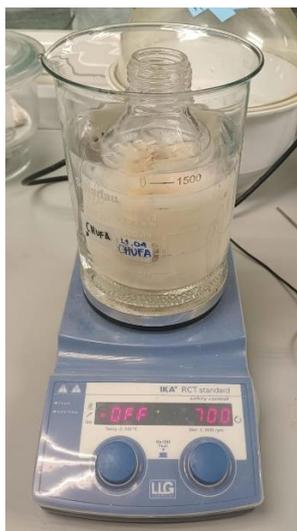


Figura 11. Montaje para la elaboración de films de almidón de chufa por casting.

3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS FILMS

3.3.1. Microestructura

Se obtuvieron imágenes superficiales y transversales de los films mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) con un microscopio ZEISS®, modelo GeminiSEM 500 (Oxford Instruments, Oxford, Reino Unido). Para ello, las muestras se acondicionaron en desecadores con P₂O₅ durante 48 h. Para las observaciones del corte transversal de los films, estos se criofracturaron en nitrógeno líquido y se montaron sobre placas rectangulares de aluminio usando cinta adhesiva de doble cara de carbono. Para las observaciones superficiales, las muestras se dejaron caer sobre cinta adhesiva de doble cara de carbono colocada en portas de aluminio. Todas las muestras se recubrieron con oro y se analizaron a un voltaje de aceleración de 2 kV.

3.3.2. Humedad de equilibrio y espesor

Para determinar la humedad de equilibrio de los films acondicionados a 53 % de humedad relativa (Ecuación 1), se pesaron en primer lugar los crisoles de vidrio vacíos, secos y numerados en una balanza analítica (ME36S, Sartorius, Alemania, $\pm 0,00001$ gramos). A continuación, se colocaron trozos pequeños de los films en los crisoles de vidrio (Figura 12) y se pesaron, siendo esta medida la masa húmeda ($m_{\text{húmeda}}$, Ecuación 1). Seguidamente, los crisoles con las muestras se llevaron a una estufa de vacío a 60 °C durante 48 h, tras lo cual se almacenaron en un desecador con pentóxido de fósforo (P_2O_5) al 0 % de humedad relativa hasta alcanzar un peso constante. Finalmente, se pesaron los crisoles con las muestras, siendo esta medida la masa seca (m_{seca} , Ecuación 1). Se realizaron 3 repeticiones para cada formulación y los resultados se expresaron como g agua / g muestra.

$$\text{Humedad} = \frac{m_{\text{húmeda}} - m_{\text{seca}}}{m_{\text{húmeda}}} \cdot 100 \quad (1)$$

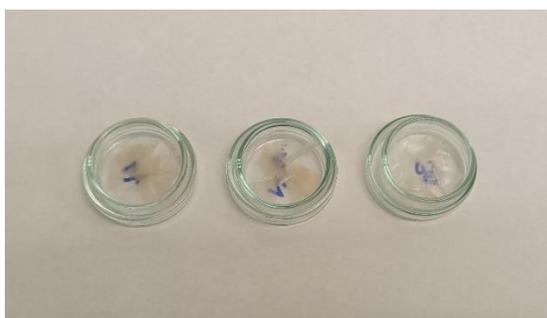


Figura 12. Crisoles de vidrio para determinar la humedad en equilibrio.

El espesor de los films acondicionados a 53 % de humedad relativa se midió en 6 puntos diferentes de cada film usando un micrómetro electrónico digital (Comecta S.A., Barcelona, España) con una precisión de 0,001 mm (Figura 13).



Figura 13. Micrómetro digital para la medida de los espesores en los ensayos de permeabilidad y de propiedades mecánicas.

3.3.3. Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas, englobando las coordenadas psicrométricas y la transparencia, se determinaron por triplicado midiendo el espectro de reflexión sobre fondo blanco (R) y fondo negro (R_0) entre 400 y 700 nm, así como el espectro del fondo blanco utilizado en las medidas anteriores (R_g). Para ello, se utilizó un espectrocolorímetro CM-3600d (Minolta Co., Tokio, Japón) con una ventana de 8 mm (Figura 14). Los valores de la transparencia se evaluaron mediante la transmitancia interna (T_i), calculada siguiendo la teoría de dispersión múltiple de Kubelka-Munk (Hutchings, 1999) y las coordenadas de color se obtuvieron a partir de la reflectancia de una película de grosor infinito (R_∞); ambas calculadas a partir de las medidas realizadas y las Ecuaciones (2) a (5).

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

$$R_\infty = a - b \quad (3)$$

$$a = \frac{1}{2} \left[R + \left(\frac{R_0 - R + R_g}{R_0 \cdot R_g} \right) \right] \quad (4)$$

$$b = \sqrt{a^2 - 1} \quad (5)$$

Las coordenadas de color CIEL*a*b*, se calcularon a partir de los valores de R_∞ , tomando como referencia el iluminante D65 y el observador 10°. El espacio de color CIEL*a*b* está formado por las coordenadas L^* (la cual representa la luminosidad), a^* (que indica el contenido de rojo (+) o de verde (-) de un color), y b^* , que muestra el contenido de amarillo (+) o de azul (-) de un color.

Las coordenadas psicométricas o atributos de color percibido son la luminosidad (L^*), el tono (h^*_{ab}) y el croma (C^*_{ab}). El tono (h^*_{ab}) representa la tonalidad de un color y el croma (C^*_{ab}) la saturación. Estas coordenadas se obtuvieron a partir de los valores de a^* y b^* con las Ecuaciones 6 y 7.

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

$$h^*_{ab} = \arctg \frac{b^*}{a^*} \quad (7)$$



Figura 14. Colorímetro empleado para las medidas de color de las diferentes formulaciones.

3.3.4. Propiedades térmicas

La estabilidad térmica de las películas se determinó mediante un análisis termogravimétrico (TGA/SDTA 851e, Mettler Toledo, Schwarzenbach, Suiza) sometiendo una cantidad conocida de muestra (alrededor de 4 mg) en crisoles de alúmina a un calentamiento desde 25 °C a 900 °C a 10 °C/min bajo un flujo de nitrógeno (30 mL/min) (Figura 15). Se obtuvieron dos repeticiones para cada tipo de film y tiempo de almacenamiento.



Figura 15. Izquierda: equipo para TGA; derecha: colocación de muestras en el equipo para DSC.

3.3.5. Propiedades de barrera

Para determinar la permeabilidad al vapor de agua (PVA) y al limoneno de los films (PL), se siguió el método gravimétrico ASTM E96-95 (American Society for Testing Materials,

1995). La Figura 16 muestra los materiales necesarios y la preparación de las muestras y del montaje. En primer lugar, se llenaron 9 copas de permeabilidad Payne (Elcometer SPRL, Hermelle/s Argenteau, Bélgica) de 3,5 cm de diámetro con 5 mL de agua destilada y otras 9 copas de permeabilidad Payne con 5 mL de limoneno, de manera que cada parámetro fue determinado por triplicado para cada formulación. Las muestras circulares previamente cortadas y acondicionadas al 53 % de humedad relativa, se colocaron encima de las copas. Sobre las muestras circulares, se puso una goma y una arandela, todo ello sujeto con 6 tornillos. A continuación, se pesaron los montajes y se introdujeron en unos septum con ventilación en la parte superior, que a su vez se introdujeron en unos desecadores con una disolución saturada de nitrato de magnesio ($Mg(NO_3)_2$) al 53 % de humedad relativa. Todo ello se encontraba dentro de una cámara a 25 °C. El control del peso se llevó a cabo mediante una balanza analítica (ME36S, Sartorius, Alemania, $\pm 0,00001$ gramos), en la que los montajes se pesaron cada 2 h hasta peso constante, que en este caso fueron 3 días. La tasa de pérdida de peso a lo largo del tiempo se utilizó para calcular PVA, cuando se alcanzó el estado estacionario. Para ello, primero se calculó la velocidad de transmisión de vapor de agua (VTVA) (Ecuación 8) y, posteriormente, se obtuvo la permeabilidad al vapor de agua (PVA) sustituyendo los valores requeridos en la Ecuación 9. Los espesores se midieron en 6 puntos diferentes de cada muestra del film tras su acondicionamiento a 25 °C y 53 % de humedad relativa.

$$VTVA = \frac{P \cdot D \cdot \ln\left[\frac{p_2}{p_1}\right]}{R \cdot T \cdot \Delta z} \quad (8)$$

$$PVA = \frac{VTVA}{(p_2 - p_3)} \cdot \text{espesor} \quad (9)$$

Donde:

- “P” es la presión total medida en atmósferas (atm).
- “D” es la difusividad del agua a través del aire a 25 °C en m^2/s .
- “ p_1 ” es la presión de vapor de agua en la superficie de la solución en atmósferas (atm).
- “ p_2 ” es la presión de vapor de agua en la superficie interior del film en la copa en atmósferas (atm).
- “R” es la constante de los gases ideales, con un valor de $82.057 \times 10^{-3} \frac{m^3 \cdot atm}{kmol \cdot K}$
- “T” es la temperatura en Kelvin (K).
- “ Δz ” es la altura media del espacio de aire entre el film y el agua en metros (m).
- “ p_3 ” es la presión del vapor de agua corregida en la parte externa del film en atmósferas (atm).

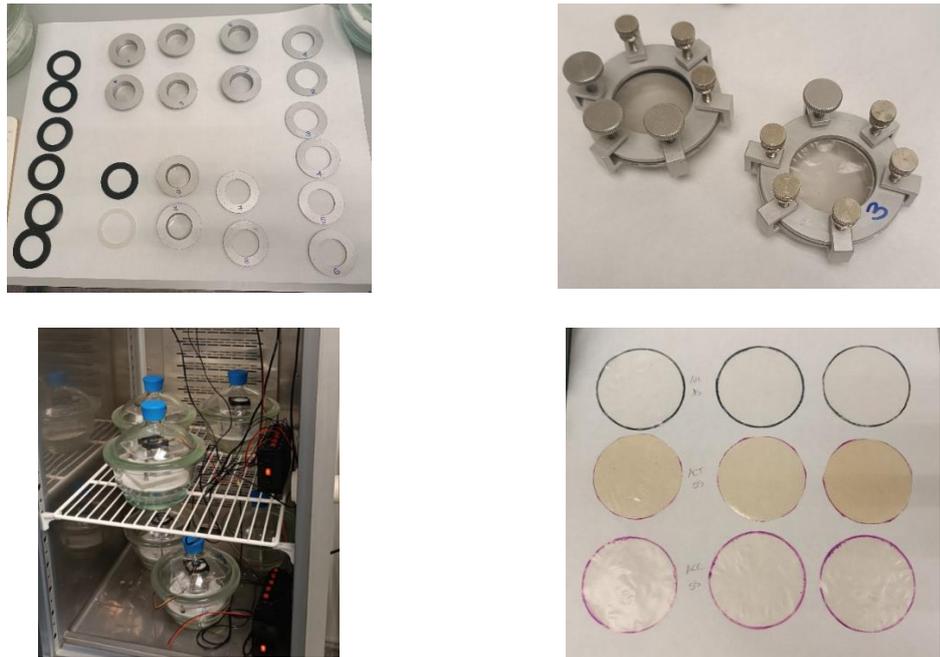


Figura 16. Izquierda arriba: instrumental necesario para el ensayo; derecha arriba: montaje listo para el ensayo; izquierda abajo: disposición de los montajes en desecadores individuales; derecha abajo: recorte de los films para realizar el ensayo.

La permeabilidad al oxígeno (PO) de los films se midió, por duplicado, con el equipo de análisis de permeación de oxígeno (Model 8101e, Systech Illinois, Illinois, USA) a 25 °C y 53 % de humedad relativa (Figura 17), siguiendo el método estándar ASTM D3985-05 (American Society for Testing Materials, 2010). Para ello, se cortaron dos muestras para cada formulación, todas ellas con un área de exposición de 50 cm². La PO (permeabilidad al oxígeno) se calculó dividiendo la tasa de transmisión de oxígeno obtenida con el equipo por la diferencia entre la presión parcial de oxígeno en ambos lados de la película y multiplicando por el espesor promedio de la misma. Esta tasa de transmisión de oxígeno (OTR) se define como el volumen de oxígeno que penetra a través de un metro cuadrado de film durante 24 h a temperatura y presión estándar (Tyuftin y Kerry, 2023).



Figura 17. Izquierda: Ox-Tran; derecha: muestras de los films para el ensayo de permeabilidad al oxígeno.

3.3.6. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los films se determinaron con un analizador de textura TA-XT plus (Stable Micro Systems, Haslemere, Inglaterra), según lo establecido en la norma ASTM D882 (American Society for Testing Materials, 2002). Para ello, se cortaron tiras de films con unas medidas de 25 mm x 100 mm, que se acondicionaron al 53 % de humedad relativa. Se realizaron 12 repeticiones para cada tipo de película y tiempo de almacenamiento.

Una vez estabilizadas las muestras, se llevó a cabo el ensayo. Para ello, se utilizó una prensa de ensayos mecánicos (Stable Micro System TA-XT plus, Haslemere, Inglaterra), y el accesorio A/TG (pinzas mordazas), tal como se observa en la Figura 18. Las tiras se colocaron entre las pinzas y se estiró hasta su ruptura. La separación inicial de las pinzas y la velocidad de elongación del film fueron, para los films de almidón de chufa, de 50 mm y 15 mm/min, respectivamente. En cambio, los films de almidón de maíz resultaron ser más elásticos, por lo que se cambiaron las condiciones de separación inicial de las pinzas y la velocidad de elongación, siendo en este caso de 30 mm y 30 mm/min respectivamente. La tensión de fractura (TS), el módulo de elasticidad (EM) y la elongación (ϵ_H) se obtuvieron a partir de las curvas tensión-deformación obtenidas en el ensayo, que se convirtieron en curvas esfuerzo-deformación utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\text{Esfuerzo (MPa)} = \frac{F}{A(t)} \quad (10)$$

Donde “F” representa la fuerza aplicada en N y “A” el área transversal del film en m^2 .

Teniendo en cuenta que el área varía en función del tiempo, y considerando que el volumen es constante, se cumple lo siguiente:

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

De donde se puede concluir que:

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

Donde “L(t)” es la longitud que varía en función del tiempo y equivale a la longitud inicial “(L₀)” entre las dos pinzas menos la distancia “(d)” en función del tiempo. Por ello, al sustituir en la Ecuación 10, se obtiene lo siguiente:

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

Donde “e” y “a” son, respectivamente, el espesor y el ancho de las tiras de films.

Por otra parte, para calcular la deformación de Hencky, se empleó la Ecuación 11.

$$\epsilon_H = \text{Ln} \left(\frac{L_0 - d(t)}{L_0} \right) \quad (11)$$

Donde “L₀” es la longitud inicial en metros y “d(t)” la distancia (m), que varía en función del tiempo.

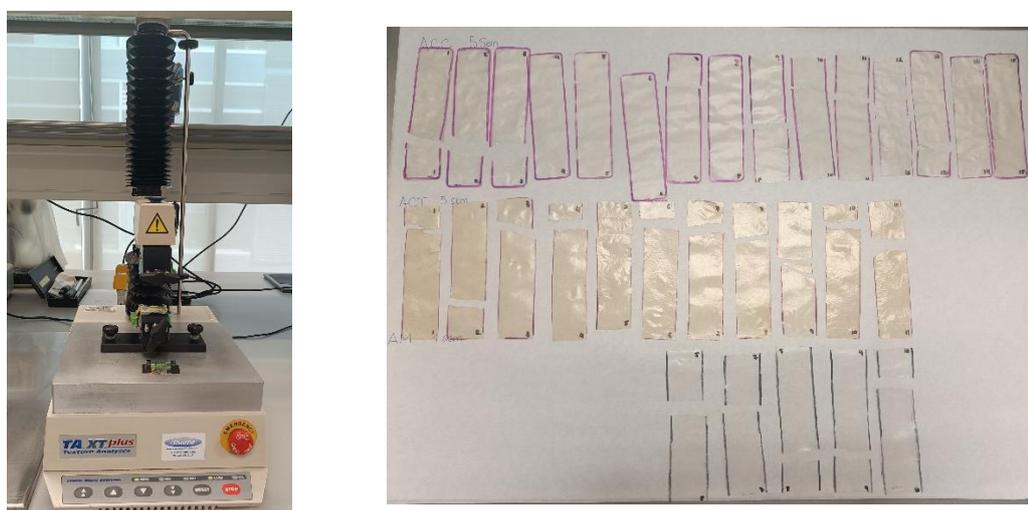


Figura 18. Izquierda: texturómetro; derecha: ruptura de los films tras los ensayos.

3.3.7. Solubilidad y capacidad de hinchamiento

Para medir la solubilidad en agua, se utilizó el método descrito por Talón et al., (2016) con ligeras modificaciones. En primer lugar, se emplearon muestras acondicionadas previamente en P₂O₅ durante dos semanas. Estas muestras tenían un tamaño de 2 cm x 2 cm. Para llevar a cabo la determinación, se introdujo alrededor de 0,1 g de muestra y 10 mL de agua destilada en cada tubo de ensayo. En total se utilizaron 9 tubos, de manera que se realizaron tres repeticiones por formulación. A continuación, los tubos se pusieron en agitación a 300 rpm durante 24 h con la ayuda de una gradilla.

Pasadas las 24 h, los tubos se centrifugaron (Eppendorf Centrifuge 5804 R) a 2000 rpm durante 5 min (Figura 19). Transcurrido ese tiempo, se vertió la fase líquida de cada tubo en

un vaso de precipitados. Tanto los vasos con la fase líquida como los tubos con la fase sólida, fueron pesados en una balanza analítica (ME36S, Sartorius, Alemania, $\pm 0,00001$ gramos) y llevados, posteriormente, a una estufa de secado a 60 °C durante 24 h y a 105 °C y vacío durante otras 24 h. Tras el secado, las muestras se introdujeron en un desecador de vidrio con P_2O_5 hasta peso constante. Se determinó la solubilidad (S) de los films a partir del peso seco de la fracción soluble y se expresó como g de film solubilizado por 100 g de film seco. Del peso húmedo de la fracción insoluble se determinó el grado de hinchamiento (SP), que se expresó como g de film húmedo por g de film seco no solubilizado.

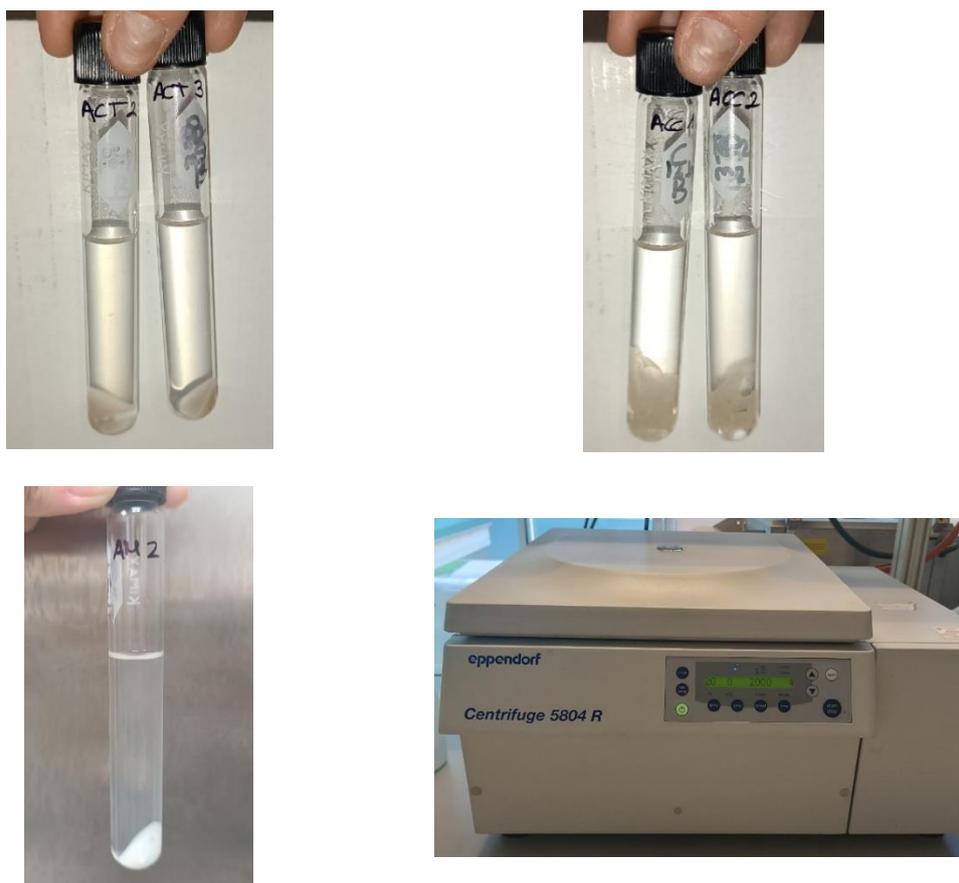


Figura 19. Izquierda arriba: resultado de las muestras de ACT tras la centrifuga; derecha arriba: resultado de las muestras de ACC tras la centrifuga; izquierda abajo: resultado de las muestras de AM tras la centrifuga; derecha abajo: condiciones de la centrifuga

3.3.8. Análisis estadístico

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

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. MICROESTRUCTURA

El análisis de la microestructura que se desarrolla en los films como consecuencia de las interacciones entre los componentes de la película y las condiciones de procesado permite la comprensión más profunda de las propiedades que poseen dichos films, especialmente sus propiedades de barrera, mecánicas y ópticas.

Las Figuras 1A-1F muestran las micrografías correspondientes a la superficie y sección transversal de las películas obtenidas por mezclado en fundido y termoformado (AMT y ACT) y por casting (ACC). Las Figuras 1A-1B muestran la estructura homogénea del film a base de almidón de maíz típica del almidón gelatinizado y similar a la encontrada en otros estudios para films obtenidos por termoprocesado con el mismo tipo de almidón y misma cantidad de glicerol (Freitas et al., 2023; Hernández et al., 2021) o por casting con almidón de guisante (Cano et al., 2015a). La presencia de una capa fracturada de manera heterogénea cerca de la superficie de las películas (Figuras 1B y 1F) revela el avance de la cristalización en esta zona, probablemente debido a la mayor movilidad molecular asociada con la difusión del vapor de agua hacia la superficie de la película (Cano et al., 2015a). Por su parte, las imágenes correspondientes a la estructura de los films a base del almidón obtenido a partir del residuo de la elaboración de horchata de chufa (Figuras 1C-1F) muestran, además, la presencia de algunas irregularidades en la superficie del film que podría asociarse a la presencia de impurezas.

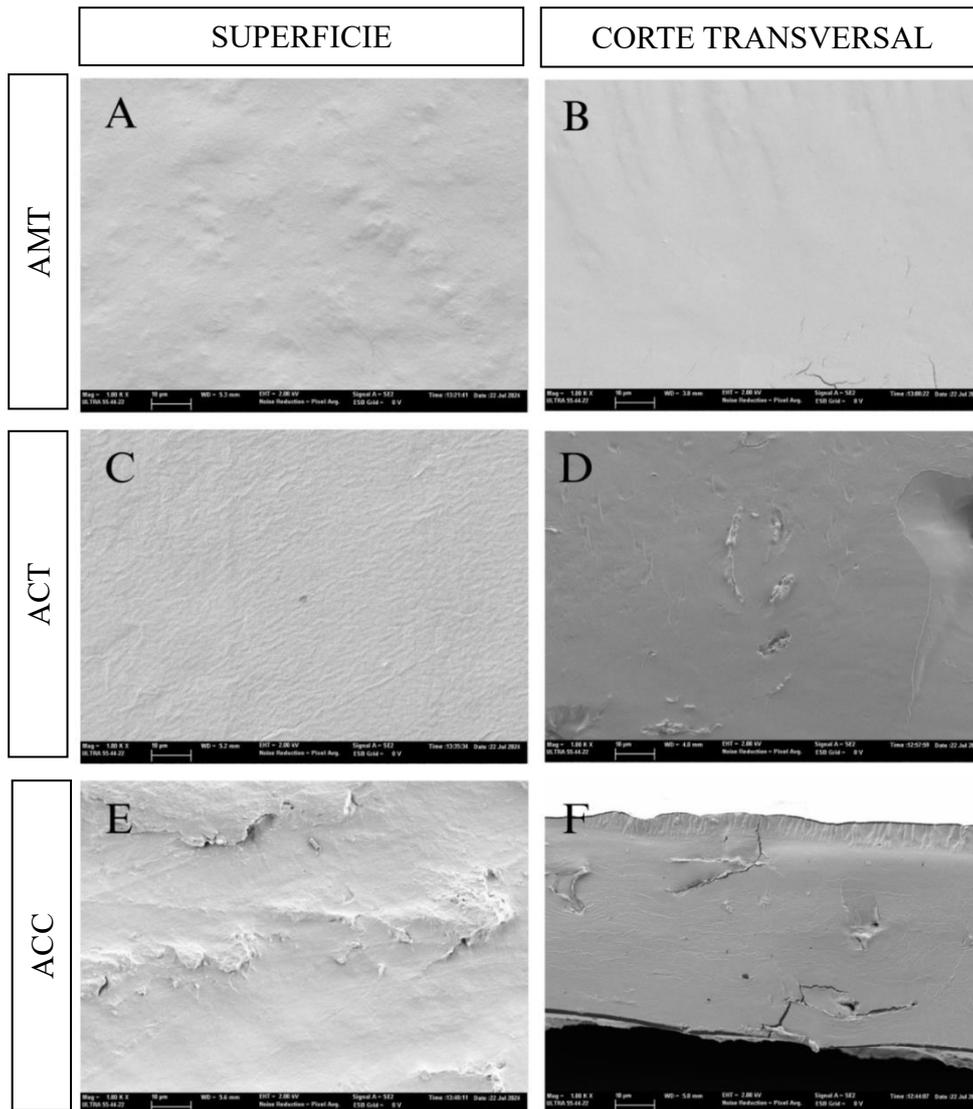


Figura 20. Micrografías (1000x) superficiales (A, C y E) y transversales (B, D y F) obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM) de los films de almidón de maíz (A y B), de almidón del residuo de chufa termoformado (C y D), y de almidón del residuo de chufa obtenido por casting (E y F).

4.2. PROPIEDADES ÓPTICAS

La Figura 21 muestra el aspecto visual y los espectros de transmitancia interna (Ti) de los films acondicionados a 25 °C y 53 % de humedad relativa, en el rango de longitud de onda del espectro visible (400-700 nm) para los dos tiempos de acondicionamiento: 1 y 5 semanas (1S y 5S). La Ti es un indicador de la transparencia de los films y de la homogeneidad de su estructura interna. Los resultados obtenidos fueron similares independientemente del tiempo de almacenamiento. Los films a base de almidón de maíz (AMT) presentaron mayores valores de transmitancia en todo el rango de longitudes de onda ensayado, lo que evidencia el alto grado de homogeneidad y de transparencia de esta matriz polimérica, probablemente

debido a la mayor pureza del almidón de maíz frente al obtenido a partir del residuo de chufa (92 %, Patrón et al., 2024), que presenta restos de otros componentes, como compuestos coloreados y paredes celulares de la chufa. Estas impurezas en los films de AC podrían presentar una absorción selectiva de luz a esas longitudes de onda.

Por otro lado, el método de procesado de los films afectó significativamente a su transparencia. Así, los films obtenidos con almidón extraído del residuo de la fabricación de horchata de chufa por termocompresión (ACT) mostraron una menor transmitancia interna a longitudes de onda inferiores a 600 nm que los obtenidos por casting (ACC). La reducción de T_i a baja longitud de onda puede atribuirse a la formación de productos coloreados procedentes de reacciones de Maillard o de caramelización de los azúcares presentes en el almidón que absorben luz entre 400 y 500 nm. La formación de compuestos coloreados se potencia con el empleo de altas temperaturas (Moreno et al., 2017), como las empleadas en el termoprocesado.

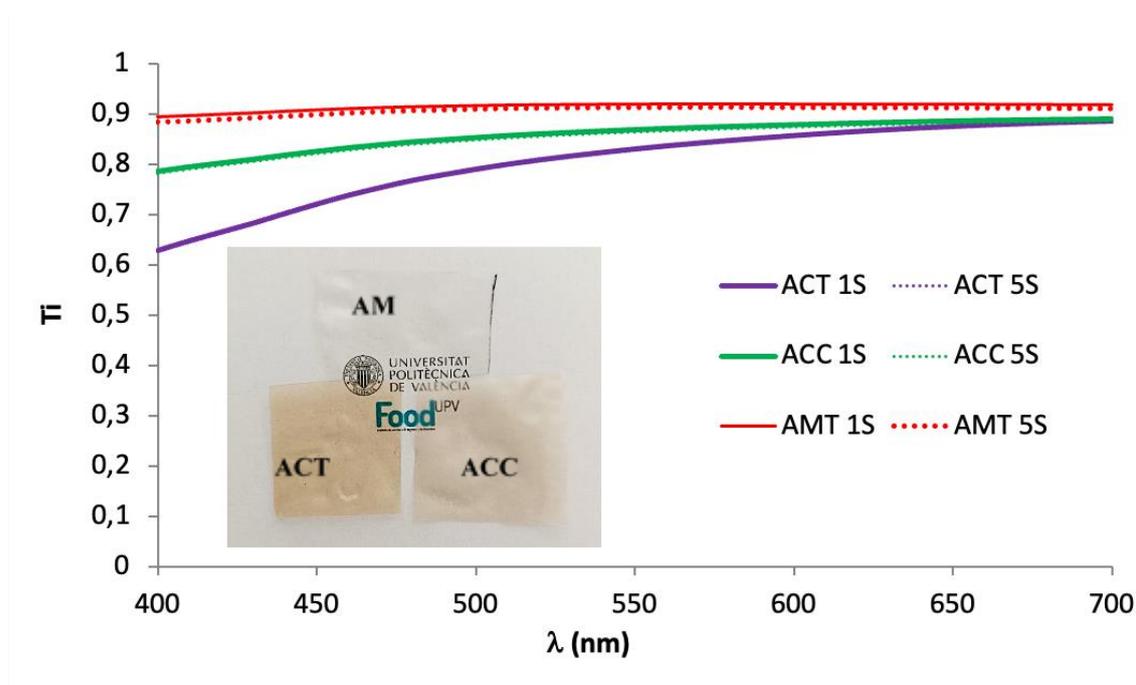


Figura 21. Espectros de transmitancia interna (T_i) entre 400 y 700 nm para las distintas formulaciones y semanas de acondicionamiento

Las mayores diferencias entre los films aparecen entre 400 y 500 nm, por lo que se ha considerado la transmitancia interna a 450 nm ($T_{i450 \text{ nm}}$) para comparar la apariencia de las formulaciones ensayadas. La transmitancia interna a 550 nm ($T_{i550 \text{ nm}}$) ha sido considerada por ser 555 nm la longitud de onda (zona verde) donde el ojo humano es más sensible en respuesta espectral fotópica (alta luminosidad, luz del día) según la Comisión Internacional de Iluminación (Smith y Pokorny, 1975), por lo que proporciona información acerca de la percepción visual que tiene el consumidor del interior del envase. En la Tabla 4 se muestran los valores de ambas T_i correspondientes a cada formulación y según las semanas de

acondicionamiento (1S y 5S). El análisis estadístico reveló que las diferencias ya comentadas previamente fueron significativas ($p < 0,05$), siendo los films ACT los más opacos (menor Ti), lo cual dificultaría la percepción visual de los consumidores de los alimentos envasados (menor $Ti_{550\text{ nm}}$) pero los protegería mejor frente a la oxidación dado que a esta longitud de onda los pigmentos absorben más luz (menor $Ti_{450\text{ nm}}$). No se encontraron diferencias en los valores de Ti de los films debido al tiempo de almacenamiento ($p > 0,05$). Por tanto, los cambios que pueden tener lugar en la estructura como consecuencia de la retrogradación del almidón no parecen tener influencia en el modo en que la luz es absorbida y/o dispersada.

Tabla 4. Valores de transmitancia interna a 550 nm ($Ti_{550\text{ nm}}$) y a 450 nm ($Ti_{450\text{ nm}}$) para cada formulación tras 1 y 5 semanas de acondicionamiento (media \pm desviación estándar)

Formulación	Ti 550 nm		Ti 450 nm	
	1S	5S	1S	5S
ACT	83,01 \pm 0,10 ^{c1}	82,7 \pm 1,1 ^{c1}	72,1 \pm 1,9 ^{c1}	72,0 \pm 1,7 ^{c1}
ACC	86,9 \pm 0,5 ^{b1}	86,4 \pm 0,5 ^{b1}	82,5 \pm 0,9 ^{b1}	82,1 \pm 0,5 ^{b1}
AMT	91,9 \pm 0,8 ^{a1}	91,3 \pm 0,3 ^{a1}	90,7 \pm 0,9 ^{a1}	89,82 \pm 0,19 ^{a1}

^{a,b,c}Superíndices diferentes en una misma columna muestran diferencias estadísticamente significativas entre las formulaciones al 95 % de confianza

¹Superíndices diferentes en una misma fila, para cada parámetro, muestran diferencias estadísticamente significativas al 95 % de confianza entre tiempos de acondicionamiento

En la Tabla 5 se pueden observar los valores obtenidos para la luminosidad (L^*), el croma (C^*_{ab}) y el tono (h^*_{ab}) de cada formulación. Además, se hace distinción entre las distintas semanas de acondicionamiento (1S y 5S). De nuevo, no se encontraron diferencias en las propiedades ópticas de los films debido al tiempo de almacenamiento ($p > 0,05$), lo que sugiere, en el caso de los films coloreados de AC, cierta estabilidad de los componentes responsables del color presentes en los films. Los films de AMT presentaron las coloraciones significativamente ($p < 0,05$) más amarillentas con menor saturación de color (menor croma) y los mayores valores de luminosidad (L^*) en comparación con los films de AC. El método de procesado de los films AC afectó significativamente al color ($p < 0,05$). Así, el termoprocesado dio lugar a films pardo-rojizos más oscuros (menor L^*) y con mayor saturación de color que el método de casting. Esto pone de manifiesto, de nuevo, la posible formación de compuestos pardos de reacciones de Maillard o caramelización por las altas temperaturas del procesado.

Tabla 5. Valores de la luminosidad (L^*), croma (C^*ab) y tono (h^*ab) de las distintas formulaciones tras 1 y 5 semanas de acondicionamiento (media \pm desviación estándar)

Formulación	L^*		C^*_{ab}		h^*_{ab}	
	1S	5S	1S	5S	1S	5S
ACT	56,8 \pm 1,6 ^{c1}	56,4 \pm 1,5 ^{c1}	21,4 \pm 0,2 ^{a1}	20,7 \pm 0,4 ^{a1}	75,1 \pm 0,6 ^{c1}	74,8 \pm 0,5 ^{c1}
ACC	66,1 \pm 1,1 ^{b1}	66,0 \pm 1,4 ^{b1}	15,3 \pm 0,5 ^{b1}	14,5 \pm 0,9 ^{b1}	81,1 \pm 0,7 ^{b1}	81,1 \pm 0,8 ^{b1}
AMT	78,9 \pm 0,3 ^{a1}	80 \pm 2 ^{a1}	10,0 \pm 0,8 ^{c1}	12,0 \pm 0,7 ^{c1}	109,0 \pm 0,6 ^{a1}	107 \pm 2 ^{a1}

^{a,b,c}Superíndices diferentes en una misma columna muestran diferencias estadísticamente significativas entre las formulaciones al 95 % de confianza

¹Superíndices diferentes en una misma fila, para cada parámetro, muestran diferencias estadísticamente significativas al 95 % de confianza entre tiempos de acondicionamiento

4.3. HUMEDAD DE EQUILIBRIO, SOLUBILIDAD Y CAPACIDAD DE HINCHAMIENTO

En la Tabla 6 se indican los valores de humedad de equilibrio a 53 % de humedad relativa, solubilidad y capacidad de hinchamiento para cada tipo de formulación. La humedad de equilibrio de los films obtenidos por casting (ACC) fue mayor ($p < 0,05$) que los obtenidos por termocompresión (ACT y AMT). Esto pone de manifiesto un mayor ordenamiento de las cadenas durante la gelificación por casting, lo que conlleva una mayor capacidad de retención de agua en su estructura tridimensional, tal y como han sugerido otros autores (Gerçekaslan, 2021).

Todos los films presentaron valores de solubilidad en agua relativamente altos, coherentemente con la naturaleza hidrofílica del polímero (Cano et al., 2015b), siendo los valores del film AMT los más elevados ($p < 0,05$). Manek et al., (2012) obtuvieron valores similares para los films de almidón de maíz a los encontrados para el film AMT.

Entre los films de AC, la solubilidad fue significativamente inferior ($p < 0,05$) cuando se obtuvieron por casting (12,9 %) en comparación con los obtenidos por termocompresión (34,2 %), lo que podría deberse a la hidrólisis parcial del almidón durante el termoprocesado, por efecto de la temperatura y cizalla (Menzel et al., 2019). Dicha hidrólisis reduce el peso molecular del polímero aumentando su movilidad molecular y aumentando el número de puntos activos de unión al agua (Menzel et al., 2019).

Por último, la capacidad de hinchamiento (SP) de los films a base de almidón de maíz (AM) fue significativamente mayor ($p < 0,05$) que en los obtenidos a partir de almidón del residuo de chufa (AC), que no presentaron diferencias significativas debidas al tipo de procesado ($p > 0,05$). La menor capacidad de hinchamiento de los films de AC podría deberse a la morfología de las cadenas de amilopectina, con un mayor tamaño molecular y una menor capacidad de hinchamiento, tal como han observado Zhu et al., (2021) para el almidón de arroz.

Tabla 6. Valores de humedad de equilibrio (x_{we}), solubilidad (S) y capacidad de hinchamiento (SP) para cada formulación (media \pm desviación estándar)

Formulación	x_{we} (g agua/100 g film seco)	S (g disueltos/100 g film seco)	SP (g/g)
ACT	13,0 \pm 0,8 ^c	34,2 \pm 1,5 ^b	9,9 \pm 1,8 ^b
ACC	15,8 \pm 0,5 ^a	12,9 \pm 0,5 ^c	8,8 \pm 0,4 ^b
AMT	14,2 \pm 0,2 ^b	65 \pm 4 ^a	12,9 \pm 0,6 ^a

^{a,b,c}Superíndices diferentes en una misma columna muestran diferencias estadísticamente significativas entre las formulaciones al 95 % de confianza

4.4. PROPIEDADES DE BARRERA

Las propiedades de barrera definen en parte la aplicación final de una película en contacto con alimentos, debiendo ser lo más bajos posible para evitar el intercambio de gases con el exterior (Cano et al., 2015b). Las propiedades de barrera al oxígeno (PO), al vapor de agua (PVA) y al limoneno (PL) de las películas obtenidas, tras 1 y 5 semanas de almacenamiento (1S y 5S), se muestran en la Tabla 7. Como se puede observar, los films presentaron una alta permeabilidad al vapor de agua, pero una alta capacidad de barrera frente al oxígeno, tal como era de esperar al tratarse de películas hidrofílicas. Freitas et al., (2023) encontraron valores similares para los films basados en almidón de maíz obtenidos por termocompresión.

Los films termoprensados (ACT y AMT) presentaron peor capacidad de barrera al vapor de agua y al limoneno ($p < 0,05$) pero mejor frente al oxígeno ($p < 0,05$) que los obtenidos por casting. Estas diferencias pueden justificarse por las diferencias estructurales entre los films, que dan lugar a distintas velocidades de transporte de las moléculas de agua, aromas u oxígeno en la matriz (Cano et al., 2015b). Las propiedades de transporte de materia en los films están afectados principalmente por el grado de empaquetamiento entre las cadenas del polímero y por el volumen libre que existe entre las cadenas del mismo, que determinan la difusión efectiva de las moléculas (Miller & Krochta, 1997), así como por la solubilidad de las moléculas del permeante en la matriz. Aunque se esperaba que los films por casting tuvieran unas mejores propiedades barrera debido al mejor empaquetamiento de cadenas bien orientadas, parece que en el caso del oxígeno este efecto estuvo limitado probablemente por el mayor contenido en humedad de estos films en comparación con los termoformados, que pudo promover un mayor volumen libre de las cadenas hidrofílicas del polímero, favoreciendo la difusión y la permeabilidad al oxígeno. Berti et al., (2024) obtuvieron resultados similares en cuanto a la capacidad de barrera de los films de almidón de yuca obtenidos por casting y termoprocesado.

El efecto del tiempo de almacenamiento en estas propiedades es de relevancia para conocer la capacidad de las películas para proteger y mantener la calidad del alimento envasado durante toda su vida útil. El análisis estadístico reveló que el factor tiempo sólo fue significativo ($p < 0,05$) en la permeabilidad al oxígeno, mientras que los cambios en los valores de PVA y de PL con el tiempo no fueron significativos. Los cambios en la PO

dependieron del tipo de procesado del film, ya que los valores aumentaron en el caso de los films termoprocesados (ACT y AMT) y disminuyeron en los films obtenidos por casting (ACC). Esto está seguramente relacionado con los diferentes cambios estructurales en el almidón (retrogradación) y con cambios potenciales en la humedad de la fase amorfa y cristalina a lo largo del tiempo, tal y como han encontrado algunos autores (Cano et al., 2014; Berti et al., 2024). Por otro lado, el mayor contenido en humedad de los films por casting podría promover una mayor reorganización de las cadenas de amilosa y amilopectina durante la recristalización o retrogradación del almidón con el tiempo, dando lugar a una estructura más compacta que reduce la difusión molecular del oxígeno a través dichas películas. De hecho, estas películas mostraron el mayor descenso en la PVA y la PL (entre el 25 y 23 % respectivamente) al cabo de 5 semanas.

Tabla 7. Valores de la permeabilidad al vapor de agua (WVP), al oxígeno (OP) y al limoneno (LP) de las distintas formulaciones tras 1 y 5 semanas de acondicionamiento (media \pm desviación estándar)

Formulación	PVA		PO $\cdot 10^{14}$		PL $\cdot 10^{12}$	
	(g \cdot mm \cdot kPa $^{-1}\cdot$ h $^{-1}\cdot$ m $^{-2}$)		(cm $^3\cdot$ m $^{-1}\cdot$ s $^{-1}\cdot$ Pa $^{-1}$)		(kg \cdot m \cdot Pa $^{-1}\cdot$ s $^{-1}\cdot$ m $^{-2}$)	
	1S	5S	1S	5S	1S	5S
ACT	3,5 \pm 0,5 ^{a1}	2,7 \pm 0,7 ^{b1}	2,2 \pm 0,5 ^{c2}	8,8 \pm 0,5 ^{b1}	6,3 \pm 0,6 ^{a1}	7,3 \pm 1,1 ^{a1}
ACC	2,4 \pm 0,5 ^{b1}	1,8 \pm 0,2 ^{c1}	22,2 \pm 1,0 ^{a1}	9,9 \pm 1,0 ^{b2}	3,4 \pm 1,3 ^{b1}	2,6 \pm 0,4 ^{b1}
AMT	3,5 \pm 0,3 ^{a1}	3,88 \pm 0,03 ^{a1}	8,7 \pm 1,2 ^{b2}	16,88 \pm 0,12 ^{a1}	6,4 \pm 0,2 ^{a1}	5,9 \pm 1,5 ^{a1}

^{a,b,c}Superíndices diferentes en una misma columna muestran diferencias estadísticamente significativas entre las formulaciones al 95 % de confianza

^{1,2}Superíndices diferentes en una misma fila, para cada parámetro, muestran diferencias estadísticamente significativas al 95 % de confianza entre tiempos de acondicionamiento

4.5. PROPIEDADES TÉRMICAS

La Figura 22 muestra la pérdida de peso y su derivada (dTGA) en función de la temperatura para los diferentes films a base de almidón de maíz y de residuo del procesado de horchata de chufa tras una semana (1S) y cinco semanas (5S) de almacenamiento. Se puede observar el típico comportamiento de degradación de films de almidón plastificado con glicerol, de manera similar a lo observado por otros autores (Freitas et al., 2023).

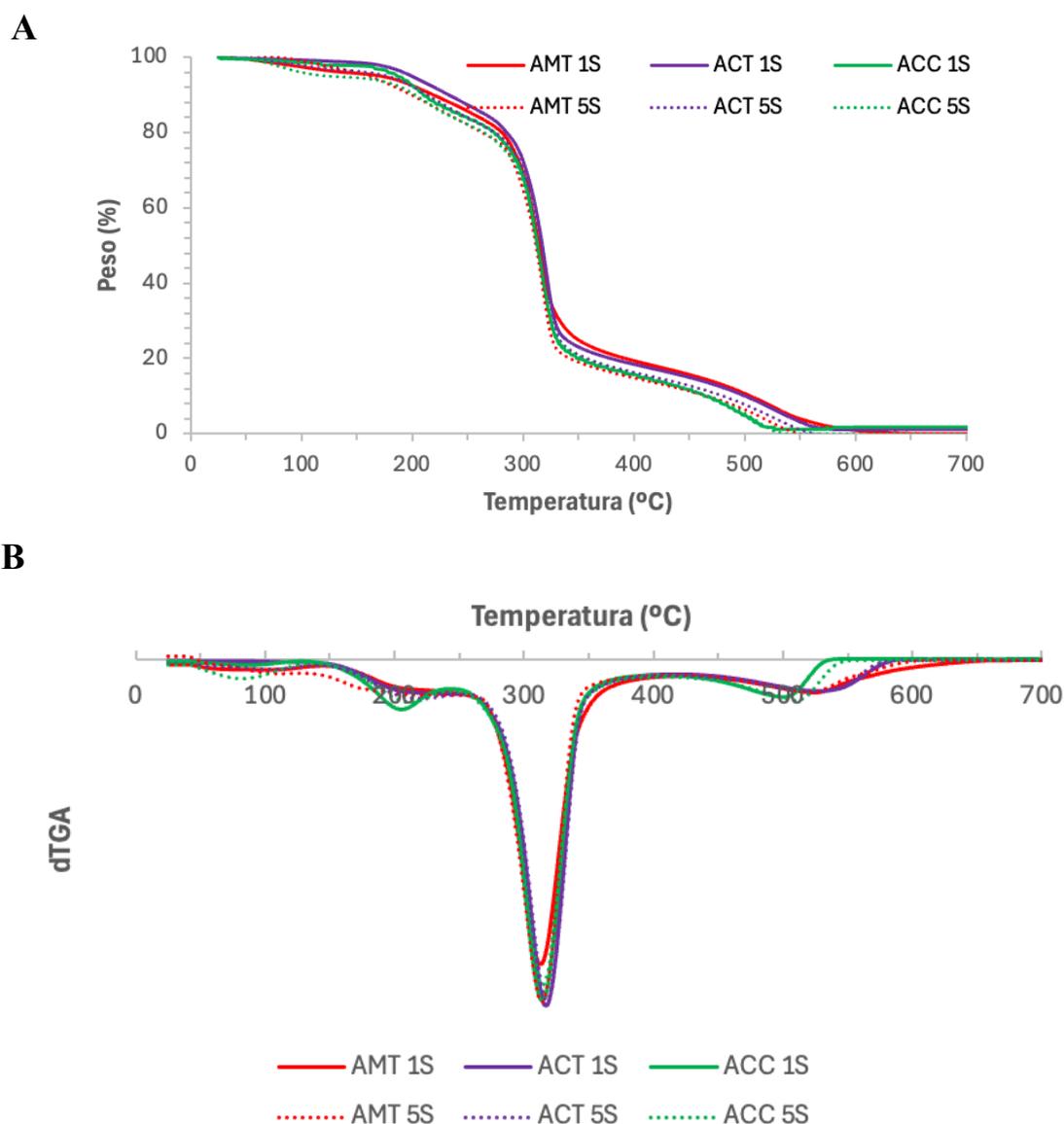


Figura 22. Curvas de pérdida de peso (A) y curvas dTGA (B) de los films obtenidas tras el análisis termogravimétrico

La Tabla 8 muestra los valores de las temperaturas de degradación térmica de los films (inicio: T_0 y temperatura a la que se alcanza la máxima degradación: $T_{m\acute{a}x}$) correspondientes a los tres primeros eventos térmicos observados, junto con la pérdida de masa en cada uno de ellos y la masa residual a 700 °C. Estos valores permiten tener información acerca de la estabilidad térmica del material, así como de los posibles cambios ocurridos en el procesado por termoformado en comparación con los films obtenidos por casting.

El primer evento, entre 30 y 130 °C, está asociado a la pérdida de agua ligada y estructural (2-5 % dependiendo del film, a excepción del ACT 1S, donde este evento fue muy leve). El segundo evento de degradación comienza aproximadamente a los 130-140 °C y podría ser atribuido a la descomposición/evaporación de glicerol, tal como indican otros autores (Mano et al., 2003). La mayor pérdida de peso (alrededor del 65 %) ocurrió en el tercer evento

térmico, entre los 245 y los 370 °C, donde la máxima velocidad de degradación ocurrió alrededor de 315 °C, atribuible a la descomposición, despolimerización y degradación de las cadenas de almidón (Liu et al., 2006; Liu et al., 2009). El cuarto evento térmico, cuyos valores se encuentran expresados en la Tabla 9, se corresponde con la degradación de los productos secundarios formados durante las descomposiciones anteriores. Este último evento térmico finaliza alrededor de los 700 °C, con valores de masa residual muy pequeños o nulos en algunos casos, correspondientes a las cenizas del material.

Tabla 8. Valores de la temperatura de inicio (T_o), temperatura del pico de la degradación térmica (T_p), pérdida de peso (%W) de los films para cada evento térmico para las diferentes formulaciones a 1 y 5 semanas de almacenamiento (media \pm desviación estándar). Primeros tres eventos térmicos.

Primer evento térmico [30-130 °C]						
Formulación	T_o		T_{p1}		%W	
	1S	5S	1S	5S	1S	5S
ACT	-	38,5 \pm 0,7 ^a	-	99,75 \pm 0,11 ^a	-	3,44 \pm 0,13 ^a
ACC	25,5 \pm 0,7 ^{a2}	38,5 \pm 0,7 ^{a1}	87,6 \pm 5,1 ^{a1}	83,3 \pm 1,4 ^{b1}	2,2 \pm 0,3 ^{b1}	5,2 \pm 0,8 ^{b2}
AMT	37 \pm 5 ^{a1}	40 \pm 6 ^{a1}	96 \pm 3 ^{a1}	98,1 \pm 0,4 ^{a1}	4,0 \pm 0,3 ^{a1}	3,0 \pm 0,4 ^{a1}

Segundo evento térmico [140-240 °C]						
Formulación	T_o		T_{p2}		%W	
	1S	5S	1S	5S	1S	5S
ACT	128,0 \pm 1,4 ^{b1}	142,0 \pm 1,4 ^{ab1}	202 \pm 3 ^{a1}	214 \pm 5 ^{a1}	9,6 \pm 1,0 ^{b2}	13,4 \pm 1,6 ^{a1}
ACC	135 \pm 5 ^{b1}	145 \pm 2 ^{a1}	203 \pm 3 ^{a1}	206 \pm 15 ^{a1}	13,7 \pm 1,1 ^{a1}	11,6 \pm 1,7 ^{a2}
AMT	157,5 \pm 0,7 ^{a1}	140,5 \pm 0,7 ^{b1}	203 \pm 2 ^{a1}	206,0 \pm 1,4 ^{a1}	7,7 \pm 1,3 ^{b1}	12,6 \pm 1,0 ^{a2}

Tercer evento térmico [245-370 °C]						
Formulación	T_o		T_{p3}		%W	
	1S	5S	1S	5S	1S	5S
ACT	244 \pm 2 ^{b2}	256,0 \pm 1,4 ^{a1}	317,0 \pm 0,9 ^{a1}	317,67 \pm 1,2 ^{a1}	67,3 \pm 1,2 ^{a1}	66,0 \pm 0,5 ^{a2}
ACC	248,0 \pm 1,4 ^{b1}	247 \pm 3 ^{b1}	314,2 \pm 0,2 ^{ab1}	314,50 \pm 1,2 ^{b1}	66,5 \pm 0,7 ^{a1}	63,3 \pm 1,0 ^{b1}
AMT	255,5 \pm 0,7 ^{a1}	233 \pm 2 ^{c2}	312,6 \pm 1,3 ^{b1}	313,8 \pm 0,2 ^{b1}	65,2 \pm 0,2 ^{b1}	65,8 \pm 0,8 ^{a2}

^{a,b,c}Superíndices diferentes en una misma columna muestran diferencias estadísticamente significativas entre las formulaciones al 95 % de confianza

^{1,2}Superíndices diferentes en una misma fila, para cada parámetro, muestran diferencias estadísticamente significativas al 95 % de confianza entre tiempos de acondicionamiento

No se encontraron diferencias notables en la degradación térmica debidas al tipo de procesado de los films, aunque los resultados parecen indicar una mayor degradación del glicerol en el caso del film ACC (valores de pérdida de peso significativamente más altos en el segundo evento), si bien estas diferencias desaparecieron con el tiempo de almacenamiento. En general, no se evidenciaron diferencias significativas con el tiempo de almacenamiento. Por tanto, la estabilidad térmica de los films a base de almidón obtenido a partir del residuo de la elaboración de horchata de chufa es similar al de las películas obtenidas a partir de almidón de maíz, exhibiendo alta estabilidad y sin alteraciones notables del almidón debidas al termoprocesado de los films.

Tabla 9. Valores de la temperatura de inicio (T_o), temperatura del pico de la degradación térmica (T_p), pérdida de peso (%W) y masa residual (MR) para las diferentes formulaciones a 1 y 5 semanas de almacenamiento en el cuarto evento térmico (media \pm desviación estándar).

Cuarto evento térmico [370-700 °C]								
Formulación	T_o		T_{p4}		%W		MR ₇₀₀	
	1S	5S	1S	5S	1S	5S	1S	5S
ACT	379 \pm 3 ^{a1}	378,2 \pm 0,5 ^{a1}	533 \pm 3 ^{a1}	530 \pm 2 ^{a1}	19,55 \pm 0,4 ^{a1}	18,7 \pm 0,9 ^{a2}	1,34 \pm 0,06 ^{a1}	0,05 \pm 0,06 ^{a2}
ACC	375 \pm 3 ^{a1}	377 \pm 2 ^{a1}	502,1 \pm 0,6 ^{b1}	511 \pm 6 ^{b1}	16,03 \pm 0,05 ^{b1}	18,1 \pm 1,0 ^{a1}	1,7 \pm 0,4 ^{a1}	0,2 \pm 0,3 ^{a2}
AMT	378,9 \pm 0,7 ^{a1}	376,2 \pm 0,8 ^{a1}	532 \pm 13 ^{a1}	522 \pm 3 ^{ab1}	22,0 \pm 1,9 ^{a1}	16 \pm 4 ^{a2}	0,01 \pm 0,014 ^{b2}	0,96 \pm 0,02 ^{a1}

^{a,b,c}Superíndices diferentes en una misma columna muestran diferencias estadísticamente significativas entre las formulaciones al 95 % de confianza

^{1,2}Superíndices diferentes en una misma fila, para cada parámetro, muestran diferencias estadísticamente significativas al 95 % de confianza entre tiempos de acondicionamiento

4.6. PROPIEDADES MECÁNICAS

El espesor de las películas, tras 1 y 5 semanas de almacenamiento (1S y 5S), se muestra en la Tabla 10. El análisis estadístico reveló que el efecto del tiempo de almacenamiento no fue significativo ($p > 0,05$). Entre las diferentes formulaciones, la obtenida por casting (ACC) presentó un espesor significativamente inferior ($p < 0,05$), entre 80 y 90 μm , debido a la menor densidad superficial de sólidos de los films, mientras que todas las muestras termoprocesadas (ACT y AMT) presentaron espesores similares, del orden de 150 μm .

Tabla 10. Valores de los espesores de cada muestra del film en función del tipo de formulación y del tiempo de almacenamiento (media \pm desviación estándar).

Formulación	Espesor (mm)	
	1S	5S
ACT	0,149 \pm 0,003 ^{a1}	0,153 \pm 0,007 ^{b1}
ACC	0,088 \pm 0,003 ^{b1}	0,082 \pm 0,003 ^{c1}
AMT	0,154 \pm 0,009 ^{a1}	0,166 \pm 0,005 ^{a1}

^{a,b,c}Superíndices diferentes en una misma columna muestran diferencias estadísticamente significativas entre las formulaciones al 95 % de confianza

¹Superíndices diferentes en una misma fila, para cada parámetro, muestran diferencias estadísticamente significativas al 95 % de confianza entre tiempos de acondicionamiento

La Figura 23 muestra las curvas típicas de tensión-deformación obtenidas para cada tipo de formulación y tiempo de almacenamiento, donde queda reflejado el comportamiento más plástico de los films a base de almidón de maíz, que rompen a menores esfuerzos y mayores deformaciones que los de almidón de chufa. Teniendo en cuenta que el almidón de maíz y de chufa tienen una ratio amilosa/amilopectina similar (0,37 y 0,30 para el AM y el AC, respectivamente), los resultados podrían explicarse por el diferente avance de la cristalización en los films como consecuencia de las diferencias en la estructura de la amilopectina de los dos tipos de almidón. Los films a base de AC podrían presentar mayor proporción de cadenas de amilopectina largas, con capacidad para formar una estructura más reforzada (Zhu et al., 2021). En consecuencia, son mecánicamente más resistentes y menos deformables que los films obtenidos a partir de almidón de maíz. Rindlav-Westling et al., (1998) obtuvieron films de amilosa y amilopectina de patata, observando una mayor resistencia de los films de amilosa, pero con un efecto de refuerzo de la amilopectina, que cristalizó en mayor proporción cuando mayor fue la humedad relativa durante la formación del film y que dependerá del tamaño molecular de las cadenas. La menor capacidad de hinchamiento de los films a base de AC, comentada en el apartado 4.3., sugiere también la

mayor presencia de cadenas de amilopectina más largas en dichas películas (Zhu et al., 2021; Wu et al., 2024).

A partir de estas curvas se obtuvieron los parámetros mecánicos agrupados en la Tabla 11. Los valores de tensión de fractura y porcentaje de elongación de la formulación a base de almidón de maíz obtenida por termoprocesado (AMT) fueron del mismo orden que los obtenidos por Freitas et al., (2021). Los films termoprocesados de AC (ACT 1S) fueron mecánicamente más resistentes y rígidos que los obtenidos por casting (ACC 1S), sin presentar diferencias significativas ($p > 0,05$) en su extensibilidad. Ambos fueron más rígidos y resistentes que los de almidón de maíz, debido probablemente al efecto comentado de las cadenas más largas de amilopectina.

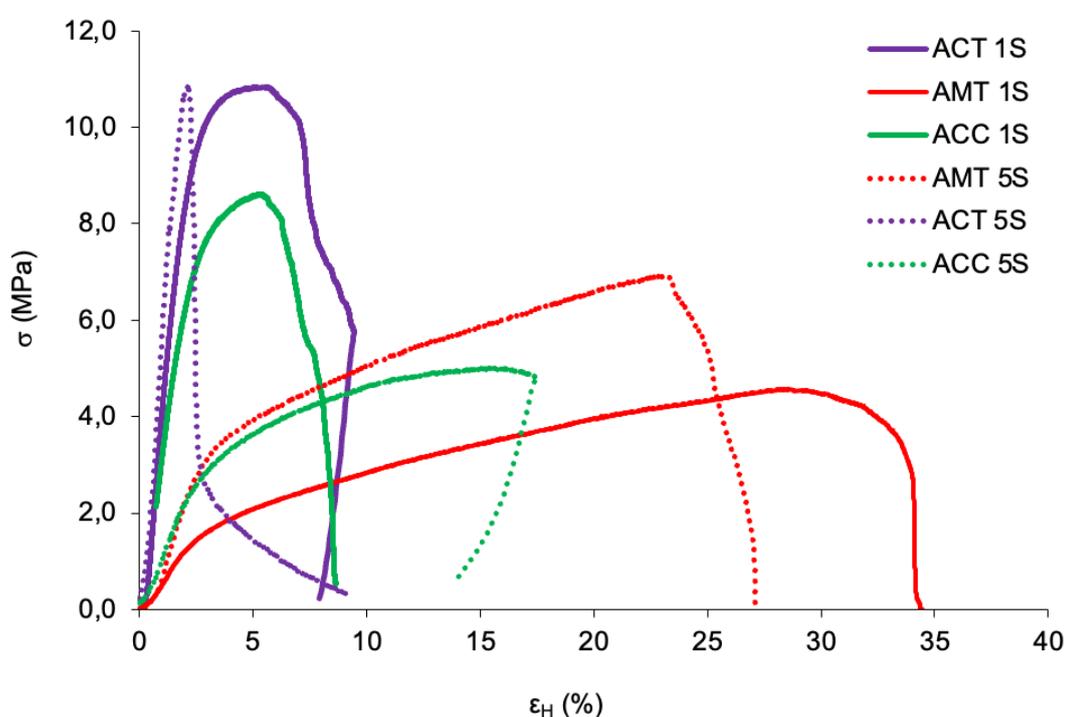


Figura 23. Curvas típicas de tensión-deformación (σ - ϵ_H) para las diferentes formulaciones y tiempo de almacenamiento (1S y 5S).

Por otra parte, los cambios en el comportamiento mecánico de los films a lo largo del tiempo se asocian con fenómenos de cristalización de los polímeros de almidón (retrogradación) y cambios asociados en la estructura de la matriz, afectados por el contenido en humedad. Así, los films termoprocesados se volvieron más rígidos (entre un 34 % para ACT y un 141,5 % para AMT), más resistentes (74 % para AMT, sin cambios importantes para ACT) y menos deformables (77 % sólo para ACT) al cabo de 5 semanas. La baja humedad de los films puede llegar a inhibir la movilidad molecular de las cadenas para formar asociaciones cristalinas tanto en la amilosa como en la amilopectina (Rindlav-Westling et al., 1998). En el caso de los films obtenidos por casting, se produjo un efecto inesperado con el tiempo, ya

que los films se hicieron más plásticos y deformables, con menor rigidez y resistencia a la fractura. Esto sugiere la acción de un mecanismo plastificante que no es coherente con la retrogradación esperada. Esta plastificación podría haberse producido por la acción hidrolítica de amilasas presentes en el residuo de chufa que podrían no haber sido inactivadas durante el proceso de extracción del almidón (a temperatura ambiente) y el proceso de obtención del film, en el cual la máxima temperatura fue la gelatinización, a 90 °C. La temperatura reportada para la inactivación de α -amilasas está en torno a 80-85 °C (Yadav & Prakash, 2009). Esto también explicaría el menor módulo de rigidez y resistencia a la fractura de los films obtenidos por casting, a pesar del mayor reordenamiento de cadenas ocurrido en este tipo de proceso, tal como han observado otros autores (Berti et al., 2003).

Tabla 11. Valores del módulo de elasticidad (EM), tensión de fractura (σ) y porcentaje de elongación en el punto de rotura (ϵ_H) de los films en función del tipo de formulación y de las semanas de acondicionamiento a 25 °C y 53 % HR (media \pm desviación estándar).

Formulación	EM (MPa)		σ (MPa)		ϵ_H (%)	
	1S	5S	1S	5S	1S	5S
ACT	473 \pm 37 ^{a2}	634 \pm 63 ^{a1}	10,3 \pm 0,7 ^{a1}	10 \pm 3 ^{a2}	10 \pm 2 ^{b1}	2,3 \pm 0,5 ^{b2}
ACC	298 \pm 81 ^{b1}	73 \pm 19 ^{c2}	8,5 \pm 0,6 ^{b1}	4,4 \pm 0,5 ^{c2}	7,8 \pm 1,0 ^{b2}	17,3 \pm 0,8 ^{c1}
AMT	63 \pm 13 ^{c2}	153 \pm 10 ^{b1}	4,4 \pm 1,1 ^{c2}	7,7 \pm 1,1 ^{b1}	30 \pm 4 ^{a2}	34 \pm 9 ^{a1}

^{a,b,c}Superíndices diferentes en una misma columna muestran diferencias estadísticamente significativas entre las formulaciones al 95 % de confianza

^{1,2}Superíndices diferentes en una misma fila, para cada parámetro, muestran diferencias estadísticamente significativas al 95 % de confianza entre tiempos de acondicionamiento

5. CONCLUSIONES

Fue posible obtener films de almidón de chufa (AC) recuperado del residuo de la elaboración de la horchata, plastificados con glicerol, con algunas propiedades similares a las obtenidas para films de almidón de maíz termoprocados. Los films de AC fueron más rígidos y resistentes y menos extensibles que los films de almidón de maíz, probablemente debido al mayor tamaño molecular de las moléculas de amilopectina. Estos films presentaron capacidad de barrera al vapor de agua y limoneno similar a los de almidón de maíz, pero fueron menos permeables al oxígeno. En cuanto al color y transparencia, presentaron una ligeramente mayor absorción de luz a bajas longitudes de onda (400-500 nm), lo que disminuyó su transparencia y promovió su coloración parda, en comparación con los films de almidón de maíz. Los films termoprocados de ambos almidones presentaron una estabilidad térmica similar.

Los films de AC obtenidos por vía húmeda (disolución, extensión y secado) presentaron menores valores del módulo de elasticidad y resistencia a la fractura y mayor permeabilidad al oxígeno que los films obtenidos por termoprocado. Esto sugiere una posible acción hidrolítica de enzimas presentes en el residuo de chufa que no fueron inactivadas durante el proceso de obtención del almidón ni durante la obtención de los films.

La estabilidad de las propiedades mecánicas de los films termoprocados de AC durante 5 semanas de almacenamiento fue mayor que en los films de almidón de maíz, lo que indica un menor progreso de los mecanismos de retrogradación. Los films obtenidos por casting presentaron a las 5 semanas un comportamiento más plástico (menor rigidez y mayor extensibilidad), lo cual es coherente con la posible acción hidrolítica mencionada.

Son necesarios más estudios para verificar la diferente estructura de la amilopectina del almidón de chufa y su impacto en las propiedades de los films, así como la posible presencia de enzimas hidrolíticos en el almidón obtenido del residuo de chufa. No obstante, los estudios realizados revelan un alto potencial del almidón obtenido del residuo de chufa para la obtención de películas termoprocadas de almidón, útiles en el envasado biodegradable de alimentos, dando valor al residuo como fuente de almidón termoplástico.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Alessi, E., & Di Carlo, G. (2018). Una trampa de plástico: liberando de plástico el Mediterráneo. *World Wildlife Fund*. https://d80g3k8vowjyp.cloudfront.net/downloads/wwf_trampa_plasticook.pdf.
- Bello-Pérez, L.A. (1995). Amilopectina-Characterización molecular y funcional. Tesis Doctoral, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Irapuato, Guanajuato, México.
- Berti, S., Jagus, R.J., Flores, S.K., González-Martínez, C. (2024). Antimicrobial Edible Starch Films Obtained By Casting and Thermo-compression Techniques. *Food Bioprocess Technology*, 17, 904–916. DOI: 10.1007/s11947-023-03172-4
- Cano, A., Cháfer, M., Chiralt, A., & González-Martínez, C. (2015a). Physical and antimicrobial properties of starch-PVA blend films as affected by the incorporation of natural antimicrobial agents. *Foods*, 5(1), 3.
- Cano, A., Fortunati, E. L. E. N. A., Cháfer, M., Kenny, J. M., Chiralt, A., & González-Martínez, C. (2015b). Properties and ageing behaviour of pea starch films as affected by blend with poly (vinyl alcohol). *Food Hydrocolloids*, 48, 84-93.
- Cano, A., Jiménez, A., Cháfer, M., González, C., & Chiralt, A. (2014). Efecto de la relación amilosa:amilopectina y de la adición de salvado de arroz sobre las propiedades de las películas de almidón. *Carbohydrate polymers*, 111, 543-555.
- CRDO. 2014. Consejo Regulador de la Denominación de Origen Chufa de Valencia. Horchata de Chufa de Valencia.
- Ellen MacArthur Foundation and New Plastic Economy (2017). The new plastics economy: rethinking the future of plastics & catalysing action, visto el 2 de julio de 2024, <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/the-new-plastics-economy-rethinking-the-future-of-plastics-and-catalysing>
- Embuscado, M. y Huber, K. Edible films and Coatings for food Applications. Springer, London New York. (2009).
- Freitas, P. A., Arias, C. I. L. F., Torres-Giner, S., González-Martínez, C., & Chiralt, A. (2021). Valorization of rice straw into cellulose microfibers for the reinforcement of thermoplastic corn starch films. *Applied Sciences*, 11(18), 8433.
- Freitas, P. A., González-Martínez, C., & Chiralt, A. (2023). Antioxidant starch composite films containing rice straw extract and cellulose fibres. *Food Chemistry*, 400, 134073.
- Garrido Borrás, G. (2021). *Caracterización composicional y actividad antioxidante del residuo obtenido en la elaboración industrial de horchata* (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València).

- Gerçekaslan, K. E. (2020). Hydration level significantly impacts the freezable-and unfreezable-water contents of native and modified starches. *Food Science and Technology*, 41(2), 426-431.
- Gourmelon, G. (2015). Global plastic production rises, recycling lags. *Vital Signs*, 22, 91-95.
- 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.
- Katz, F.R.; Furcsik, S.L.; Tenbarger, F.L.; Hauber, R.J. y Friedman, R.B. (1993). Behavior of starches derived from varieties of maize containing different genetic mutations: effect of starch type on granular morphology. *Carbohydrate Polymers*, 21, 133-136.
- Lazaridou, A. y Biliaderis, C. (2002). Thermophysical properties of chitosan-starch and chitosan-pullulan films near the glass transition. *Carbohydrate Polymers*, 48, 179 – 190.
- Liu, H., Xie, F., Yu, L., Chen, L. y Li, L. (2009). Procesamiento térmico de polímeros a base de almidón. *Avances en la ciencia de los polímeros* , 34 (12), 1348-1368.
- Liu, H., Yu, L., Xie, F., y Chen, L. (2006). Gelatinización de almidón de maíz con diferente contenido de amilosa/amilopectina. *Carbohydrate polymers* , 65 (3), 357-363.
- López, O. V. (2011). *Desarrollo, caracterización y aplicación de envases biodegradables a partir de almidón* (Doctoral dissertation, Universidad Nacional de La Plata).
- Manek, RV, Builders, PF, Kolling, WM, Emeje, M., y Kunle, OO (2012). Propiedades fisicoquímicas y aglutinantes del almidón obtenido de *Cyperus esculentus*. *Aaps Pharmscitech* , 13 , 379-388.
- Mano, JF, Koniarova, D., y Reis, RL (2003). Propiedades térmicas de mezclas termoplásticas de almidón y polímeros sintéticos con potencial aplicabilidad biomédica. *Revista de ciencia de materiales: Materiales en medicina* , 14 (2), 127-135.
- Mendoza, G. D., Ricalde, R., & Hernández, P. A. (2017). Estructura del almidón. *Alimentación de Ganado Bovino*, 3.
- Miller, K. S., & Krochta, J. M. (1997). Oxygen and aroma barrier properties of edible films. *Trends in Food Science and Technology*, 8, 228–237.
- Moreno, O., Gil, À., Atarés, L., & Chiralt, A. (2017). Active starch-gelatin films for shelf-life extension of marinated salmon. *Lwt*, 84, 189-195.
- Neagu, M. B., Zeising, V. C., Fernández, A. M. F., Sagripanti, C. P., España, B. P., Seva, N. P., ... & Navarro, S. V. (2020). INFORME DE RESULTADOS 2020/VALORIZA/VSC/013.
- NEO, L. Á. S. Á. (2018). UNA TRAMPA DE PLÁSTICO.

- P. Llorens, A. Juan-García, J.C. Moltó, C. Juan. (2023). Revalorización de subproductos derivados de la producción de horchata de chufa. En libro: Innovación y emprendimiento en productos, técnicas y seguridad en el sector agroalimentario. Ed. Cristina Juan García. Publicacions de la Universitat de València. València, 2023. ISBN: 978-84-9133-602- 0 ; DOI: <http://dx.doi.org/10.7203/PUV-OA-602-0>
- Pascual España, B. (2002). La chufa (*Cyperus esculentus* L. Var. *Sativus* Boeck.) : un cultivo típicamente valenciano.
- Pascual España, B., & Pascual-Seva, N. (2017). Chufa. *Cultivos hortícolas al aire libre*, 85-110.
- Patrón, A., Martín-Esparza, E., González-Martínez C., & Chiralt, A. (2024). Starch recovery process from the tiger nut *horchata* processing waste. Universitat Politècnica de València.
- Real Decreto 1338/1988, de 28 de octubre, por el que se aprueba la Reglamentación Técnico-Sanitaria para la Elaboración y Venta de Horchata de Chufa. *Boletín Oficial del Estado*, 270, de 10 de noviembre de 1988. <https://www.boe.es/eli/es/rd/1988/10/28/1338>
- Rindlav-Westling, Å., Stading, M., Hermansson, A.M., Gatenholm, P. (1998). Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, 36 (2-3), 217-224. DOI:10.1016/S0144-8617(98)00025-3.
- Sánchez-Zapata, E., Fernández-López, J., & Angel Pérez-Alvarez, J. (2012). Tiger nut (*Cyperus esculentus*) commercialization: health aspects, composition, properties, and food applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 11(4), 366-377.
- Sánchez-Zapata, E., Fernández-López, J., Pérez-Alvarez, J. A., Soares, J., Sousa, S., Gomes, A. M., & Pintado, M. M. (2013c). In vitro evaluation of “horchata” co-products as carbon source for probiotic bacteria growth. *Food and Bioproducts Processing*, 91(3), 279-286
- Sánchez-Zapata, E., Fuentes-Zaragoza, E., Fernandez-Lopez, J., Sendra, E., Sayas, E., Navarro, C., & Pérez-Álvarez, J. A. (2009). Preparation of dietary fiber powder from tiger nut (*Cyperus esculentus*) milk (“Horchata”) byproducts and its physicochemical properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(17), 7719-7725.
- Sánchez-Zapata, E., Fuentes-Zaragoza, E., Viuda-Martos, M., Fernández-López, J., Sendra, E., Sayas, E., & Pérez-Alvarez, JA (2012). Recuperación de los subproductos del proceso de elaboración de la horchata. *Tecnología de alimentos y bioprocesos* , 5 , 954-963.
- Sánchez-Zapata, E., Sayas-Barberá, E., Pérez-Alvarez, J. A., & Fernández-López, J. (2013b). The effect of replacing water with tiger nut milk (Horchata) liquid coproduct on the physicochemical properties and oxidation (haemopigments and lipids) of a cooked pork liver meat product. *Food Technology and Biotechnology*, 51(3), 422-428.
- Smith, V. C., & Pokorny, J. (1975). Spectral sensitivity of the foveal cone photopigments between 400 and 500 nm. *Vision research*, 15(2), 161-171.

Sothornvit, R. y Krochta, J. (2005). Plasticizers in edible films and coatings. En: Innovations in food packagings, Han, J.H. (ed). Amsterdam, The Netherlands, Elsevier.

Suárez Rodríguez, S. R. (2019). El problema de los plásticos de un sólo uso en España: situación actual y estrategias futuras.

Thomas, D. J. y Atwell, W. (1999). Starch Modifications. En: Starches. Eagen Press Handbook. USA.

Tridge.com, visto el 25 de junio de 2024, <https://www.tridge.com/intelligences/tigernut/import>

Tyufin, AA y Kerry, JP (2023). El almacenamiento y la conservación de la carne: almacenamiento y envasado. En *Lawrie's Meat Science* (pp. 315-362). Woodhead Publishing.

Wu, Z. W., Xu, S., Cheng, W. J., Cai, X. S., Liu, H. M., Ma, Y. X., & Wang, X. D. (2024). Physicochemical properties and in vitro digestive properties of amylose and amylopectin isolated from tigernut (*Cyperus esculentus* L.) starch. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 18(5), 3960-3973.

Yadav, J. K., & Prakash, V. (2009). Thermal stability of α -amylase in aqueous cosolvent systems. *Journal of biosciences*, 34, 377-387.

Yu, Y., Lu, X., Zhang, T., Zhao, C., Guan, S., Pu, Y., & Gao, F. (2022). Tiger Nut (*Cyperus esculentus* L.): Nutrition, Processing, Function and Applications. *Foods (Basel, Switzerland)*, 11(4), 601.

Zhu, D., Fang, C., Qian, Z., Guo, B., Huo, Z. (2021). Differences in starch structure, physicochemical properties and texture characteristics in superior and inferior grains of rice varieties with different amylose contents. *Food Hydrocolloids*, 110, 106170. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2020.106170.

Zobel, H.F. (1988). Starch crystal transformations and their industrial importance. *Starch/Stärke*, 40, 1-7.