

**EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE SALVADO DE ARROZ
SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y
MICROESTRUCTURALES DE FILMS BIODEGRADABLES A
BASE DE ALMIDÓN**

Amalia I. Cano Embuena

Alberto Jiménez Marco

M^a Teresa Cháfer Nácher

Chelo González Martínez

EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE SALVADO DE ARROZ SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y MICROESTRUCTURALES DE FILMS BIODEGRADABLES A BASE DE ALMIDÓN

Amalia I. Cano Embuena, Alberto Jiménez Marco, Amparo Chiralt Boix, M^a Teresa Cháfer Nácher¹ y Chelo González Martínez².

RESUMEN

En el presente trabajo se ha estudiado el efecto de la incorporación del salvado de arroz y de su tamaño, sobre las propiedades microestructurales y físicas (permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno, propiedades ópticas y mecánicas) de films de almidón de guisante, patata y yuca, tras una y cinco semanas de almacenamiento a 25°C-52,8%HR. Las propiedades mecánicas de los films se analizaron a 52,8% HR y la permeabilidad al vapor de agua a un gradiente de HR 52,8-100%. La opacidad o transparencia de los films se estudió a través del coeficiente de Kubelka-Munk obtenido del espectro de reflexión del film y el brillo se midió a 60°. Los resultados mostraron que tanto la incorporación de salvado, como su tamaño y el tiempo de almacenamiento modificaron las propiedades de los films. Así, la adición de salvado a la matriz de almidón hizo aumentar la humedad, el módulo de elasticidad y la permeabilidad al vapor de agua. Por el contrario la elongación y el brillo disminuyeron y la permeabilidad al oxígeno no se vio afectada. En general, estos cambios fueron más acusados al utilizar las partículas de salvado de mayor tamaño. Al final del almacenamiento, todas las variables se vieron notablemente afectadas: la humedad, la extensibilidad y la permeabilidad al oxígeno disminuyeron mientras que la rigidez y la resistencia a la rotura aumentaron, seguramente debido al proceso de retrogradación del almidón. Las micrografías muestran las fibras distribuidas de forma heterogénea en las secciones transversales y en la superficie, dando lugar a irregularidades estructurales que explican la menor resistencia mecánica y extensibilidad de estos films, junto con su menor brillo y transparencia.

Palabras clave: retrogradación, SEM, mecánicas, ópticas, amilosa, propiedades barrera.

RESUM

En el present treball s'ha estudiat l'efecte de la incorporació de segó d'arròs i la seua grandària, sobre les propietats microestructurals i físiques

¹ mchafer@tal.upv.es. Departamento de Tecnología de Alimentos. Universidad Politécnica de Valencia. 46022, Valencia, España.

² cgonza@tal.upv.es. Departamento de Tecnología de Alimentos Universidad Politécnica de Valencia. 46022, Valencia, España.

(permeabilitat al vapor d'aigua i al oxigen, propietats òptiques i mecàniques) de films de midó de pèsols, creïlla i iuca després d'una i cinc setmanes d'emmagatzemament 25C i 52,8% HR. Les propietats mecàniques dels films s'analitzaren a 52,8%HR i la permeabilitat al vapor d'aigua a un gradient de HR 52,8-100%. L'opacitat o transparència dels films es va estudiar mitjançant el coeficient de Kubelka-Munk obtingut de l'espectre de reflexió dels films i el brillantor es va mesurar a 60°. Els resultats mostraren que tant la incorporació de segó, com la seua grandària i el temps d'emmagatzemament van modificar les propietats dels films. Així, l'adició de segó a la matriu de midó va augmentar la humitat, el mòdul d'elasticitat, la tensió a la fractura i la permeabilitat al vapor d'aigua, pel contrari l'elongació i la brillantor disminueix i la permeabilitat a l'oxigen no es veu afectada. En general, aquests canvis van ser més acusats al utilitzar les partícules de segó grandària major. A la fi de l'emmagatzemament totes les variables es van veure notablement afectades: la humitat, la extensibilitat i la permeabilitat a l'oxigen baixaren, pel contrari la rígides i la resistència al trencament pujaren. Les micrografies mostren les fibres distribuïdes de forma heterogènia en les seccions transversals i superficials, donant lloc a irregularitats estructurals que expliquen la menor resistència mecànica i extensibilitat dels films, junt amb la menor brillantor i transparència.

Paraules clau: retrogradació, SEM, mecàniques, òptiques, amilosa, propietats barrera.

ABSTRACT

In the present work the effect of incorporating the rice bran and its size on the microstructural and physical properties (water vapour and oxygen permeability, optical and mechanical properties) of pure pea, potato and cassava starch films, stored during one and five weeks (25°C-52,8%RH), has been studied. The mechanical properties of the films have been tested at 52,8% RH, and the water vapour permeability has been measured at 52,8-100 % RH gradient. The opacity or transparency of the films has been quantified by applying the theory of Kubelka-Munk and gloss has been measured at 60°. The results showed that bran addition, bran size and storage time modified the films properties. Thus, the addition of bran to pure starch matrix increased the moisture content, the elastic modulus and the water vapour permeability. On the contrary, the elongation and gloss values decreased and oxygen permeability was not affected. These changes were more pronounced when using the highest bran particle size. After five weeks of storage, all variables changed significantly. Moisture content, extensibility and oxygen permeability values decreased while stiffness and tensile strength values increased. Films micrographs showed fibers unevenly distributed throughout film matrix, leading to structural irregularities. This effect could explain the decrease of mechanical strength and extensibility, and low values of gloss and transparency of these composite films.

Key words: retrogradation, SEM, mechanical, optical, amylose, barrier properties.

1. INTRODUCCIÓN

Los plásticos son sustancias químicas sintéticas que se obtienen, generalmente, a partir del petróleo. Es fácil percibir como los desechos plásticos no son susceptibles de asimilarse de nuevo en la naturaleza. Debido a este hecho, en diferentes sectores se han puesto en marcha estudios que impulsan el uso de materiales biodegradables para la obtención de plásticos como alternativa al petróleo. Entre los sectores que más se ha impulsado el estudio de esta problemática se encuentra el agrícola. El uso de materiales biodegradables como films o recubrimientos comestibles está aumentando ya que estos materiales degradables no contribuyen a la contaminación ambiental (Chen et al., 2008, Mehya and Han, 2004).

Los recubrimientos o films comestibles se clasifican atendiendo al material estructural que lo constituye. Los materiales más utilizados en las matrices de films comestibles son los polisacáridos, las proteínas y las grasas (Falguera et al., 2011, Adebisi et al., 2008, Nam et al., 2007, Mehya and Han, 2004, Gnanasambandam et al., 1997). Dentro del grupo de los polisacáridos de origen vegetal se puede destacar el uso acusado de almidón y de sustancias derivadas de la celulosa.

El almidón es un polisacárido que proviene de cereales como el maíz, el trigo o el arroz, de leguminosas como el guisante o de tubérculos como la patata, la batata y la yuca. Tiene estructura granular y está compuesto por dos macromoléculas: la amilosa y la amilopectina. La amilosa es un polímero esencialmente lineal compuesto por unidades de glucosa unidas por enlaces α -(1-4) y la amilopectina se diferencia de la amilosa en que tiene grandes ramificaciones en α -(1-6). El ratio amilosa-amilopectina depende de la procedencia del almidón y oscila alrededor del 15-35:65-85. Como es bien sabido, ambos polímeros son los responsables de la cristalización del almidón y en consecuencia de los cambios asociados a las propiedades mecánicas debido al aumento de la rigidez (Talja et al., 2007).

Son numerosos los estudios en los que se llevan a cabo investigaciones de films o recubrimientos comestibles a base de almidones de guisante, patata, yuca, trigo o maíz. Entre algunos autores podemos destacar Jiménez et al., 2012, da Matta et al., 2011, Zhang et al., 2011, Souza et al., 2011, Chen et al., 2009, Váscónez et al., 2009, Famá et al., 2009, Ma et al., 2008, Lu et al., 2006, Koskinen et al., 1996, etc.

El almidón se utiliza en la obtención de films por su habilidad para formar una matriz continua, por su baja permeabilidad al oxígeno y por su contribución en la conservación de los alimentos (Jiménez et al. 2012, Dole et al., 2004, Han et al., 2006, Liu, 2005). Además, el almidón, es especialmente atractivo por ser una materia prima biodegradable y económica (Han et al., 2006, Chen et al., 2008, Lafargue et al., 2007) sin olores, sabores y transparente (Váscónez et al., 2009). Sin embargo, tiene pobres propiedades mecánicas y alta permeabilidad al vapor del

agua (Lafargue et al., 2007, Chen et al., 2008, Phan The et al., 2009, Wu et al., 2010).

Recientemente, se están realizando numerosas investigaciones en la cuales se usan fibras naturales de origen vegetal como material de relleno con el objetivo de mejorar las propiedades barrera y mecánicas (Fama et al., 2009). Chen et al., (2009) utilizó pieles de guisante en la matriz de almidón de guisante, Yang et al., (2006) añadió fibras como material de refuerzo en la matriz de polipropileno y Famá et al., (2009) utilizó salvado de trigo como refuerzo en la matriz de almidón de yuca.

El salvado de arroz es un subproducto del arroz que se obtiene a partir de blanquear el arroz integral y representa alrededor del 10% en peso del grano. Contiene proteína de buena calidad biológica y es además una buena fuente energética por su contenido en grasas y almidón. Dependiendo de la variedad del cultivo de arroz y del procesado, el salvado de arroz contiene alrededor de 15-20% de lípidos, 12-16% de proteína, 23-28% de fibra y 7-10% de cenizas (Sánchez et al., 2004). También presenta alto contenido de vitaminas del complejo B y E como el α -tocoferol (Carroll, 1990).

Hasta hace unos años el salvado de arroz ha sido infravalorado utilizándose exclusivamente como alimento para animales, aunque en los últimos tiempos se han llevado a cabo estudios en los que se ha utilizado este subproducto en diferentes líneas de investigación. Ejemplos de ello sería la obtención de aceite (Nikolosi et al., 1990), concentrados de proteína (Gnanasambandam and Hettiarachache, 1995), y films comestibles (Dias et al., 2010, Adebisi et al., 2008, Gnanasambandam et al., 1997).

El presente trabajo de máster tiene como objetivo estudiar el efecto de la incorporación del salvado de arroz y de su tamaño, sobre las propiedades microestructurales y físicas (permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno, propiedades ópticas y mecánicas) de films de almidón de guisante, patata y yuca, tras una y cinco semanas de almacenamiento.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales

Para la obtención de los films se utilizó almidón de guisante y de patata suministrados por Roquette Laisa España, S.A. (Lestrem cedex, France) y almidón de yuca procedente de Asia Modified Starch CO; LTD (Kalasin, Tailandia). El contenido en amilosa de los almidones se muestra en la Tabla 1, junto con el ratio de amilosa:amilopectina, que fue analizado mediante un kit enzimático (Amylose/Amylopectin, Assay Procedure, K-AMYL 04/06) suministrado por Megazyme (Wicklow, Ireland).

Tabla 1. Contenido en amilosa en peso (desviación) y ratio AM/AP

%Amilosa (w/w)	AM/AP
----------------	-------

Guisante	24,9(0,9)	1/3,01
Patata	17,9(1,9)	1/4,6
Yuca	9(2)	1/9,78

El salvado utilizado durante toda la experiencia fue suministrado por la Arrocería Antonio Tomás, S.L. (Sollana, Valencia, España).

Como plastificante se utilizó glicerol suministrado por Panreac Química S.A. (Castellar de Vallès, Barcelona, España).

2.2. Tamaño de partícula

Para llevar a cabo el siguiente análisis se tamizó el salvado de arroz de forma que se obtuvieron diferentes fracciones, de las cuales se utilizaron las dos de menor tamaño medio para la formación de films. A lo largo de todo el trabajo, se ha llamado como “Fracción 1” al salvado de menor tamaño y “Fracción 2” al de mayor.

El tamaño de partícula del salvado de arroz se determinó con un analizador de tamaño de partícula *Mastersizer 2000* (Malvern Instruments Ltd, Worcestershire, UK), que utiliza la técnica de difracción láser, basada en la medida de la dispersión de la luz causada por las partículas en la solución.

El salvado se dispersó en un medio acuoso para evitar efectos de dispersión múltiple y se midieron manteniendo el sistema en continua agitación y con ultrasonidos para que las muestras fuesen lo suficientemente homogéneas.

La medida del diámetro medio se basa en una partícula hipotética que representa el total de las partículas presentes en la muestra. La distribución del tamaño de las partículas en volumen ($D_{4,3}$) es la media del tamaño basada en el peso por unidad de partículas, mientras que la media del tamaño de la distribución de partículas en superficie ($D_{3,2}$) representa el tamaño medio de una superficie específica por unidad de volumen. Estos diámetros medios de la partícula se definen por las ecuaciones 1 y 2.

$$D_{4,3} = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad (1)$$

$$D_{3,2} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (2)$$

Donde:

- n_i : número de partículas de cada tamaño
- d_i : diámetro de la partícula.

2.3. Diseño y obtención de los films

2.3.1. DISEÑO EXPERIMENTAL

Se prepararon nueve formulaciones a base de agua destilada, almidón de guisante, patata y yuca al 2%(g/100 g dispersion), glicerol al 25% (g/100 g polímero) y salvado de arroz al 10% (g/100 g polímero) tal y como se muestra en la Tabla 2. Para llevar a cabo las dispersiones se

gelatinizó el almidón en un baño con agua a 100°C durante 30 minutos. A continuación, se introdujo el glicerol y el salvado de arroz y se mezcló todo en el rotor –estator ultraturrax D125 a vacío a 13500 y 20500rpm durante 1 y 4 minutos, respectivamente.

Tabla2. Formulaciones y nomenclatura utilizadas.

Nomenclatura	Almidón	Salvado
G	Guisante	-
P	Patata	-
Y	Yuca	-
G1	Guisante	1
P1	Patata	1
Y1	Yuca	1
G2	Guisante	2
P2	Patata	2
Y2	Yuca	2

2.3.2. OBTENCIÓN DE LOS FILMS

Los films se obtuvieron vertiendo una cantidad determinada de dispersión en placas de teflón de 150 mm de diámetro. La cantidad de sólidos totales se mantuvo constante para todas las formulaciones (1,5g). Tras el vertido, las muestras se dejaron secar durante 48 horas a una humedad relativa de 45 (\pm 2) % y a una temperatura de 22 (\pm 1) °C. Tras el secado, los films se despegaron de las placas de teflón y se almacenaron en desecadores a 52,89 % de humedad relativa, utilizando una disolución saturada de nitrato de magnesio 6-hidrato (Panreac química, S.A, Castilla del Vallés, Barcelona) y a una temperatura de 25 °C. Las muestras se analizaron a diferentes tiempos de almacenamiento, tras 1 y 5 semanas.

2.4. Caracterización de los films

2.4.1. ESPESOR DE LOS FILMS

El espesor de los films se midió en seis puntos distintos de los mismos utilizando un micrómetro electrónico digital (modelo Palmer, Comecta, Barcelona) con una precisión de 0.001 mm. Estos espesores se utilizaron posteriormente para el cálculo de las propiedades mecánicas, de la permeabilidad al vapor de agua y de la permeabilidad al oxígeno.

2.4.2. CONTENIDO EN HUMEDAD

Para la determinación de la humedad de los films, las muestras se secaron en una estufa de convección a 60°C durante 24h y posteriormente se trasladaron a una estufa de vacío a 60°C durante 48h. Los resultados posteriores muestran la media de, como mínimo, 5 repeticiones.

2.4.3. PROPIEDADES MÉCÁNICAS

Las propiedades mecánicas de los films se determinaron con una prensa universal de ensayos mecánicos (Stable Micro Systems, TA.XT plus, Haslemere, England) de acuerdo al método estándar D882 (ASTM, 1992). Para cada formulación, se cortaron 8 muestras rectangulares (25 mm por 100 mm) y posteriormente se equilibraron a 52,8 % de humedad relativa a una temperatura de 25 (± 1) °C. Los films se montaron en unas pinzas para ensayos de tensión (modelo A/TG, Stable Micro System, Haslemere, England). La separación inicial de las pinzas y la velocidad de elongación del film fueron de 50 mm y 50 mm·min⁻¹, respectivamente.

Las curvas fuerza-distancia obtenidas en el ensayo se transformaron en curvas de tensión (σ)-deformación de Henky (ϵ_H) que permitieron obtener los parámetros mecánicos módulo de elasticidad (EM), tensión de fractura (TS) y deformación hasta el punto de fractura (E).

2.4.4. PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA

La propiedad de barrera al agua de los films se evaluó mediante permeabilidad al vapor de agua según una modificación del método gravimétrico ASTM E96-95 (Mc Hugh *et al.*, 1994) para un gradiente de humedad relativa 52,8-100 % y temperatura de 25 °C. Los films se seleccionaron de tal forma que no tuvieran defectos físicos como son burbujas o agujeros. Las muestras (4 por formulación) fueron montadas entre la base y la tapa de una copa de aluminio de 3.5 cm de diámetro (Payne, elcometer SPRL, Hermelle/s Argenteau, Bélgica). En el interior de la copa de permeabilidad se añadieron 5 mL de agua destilada (HR.=100%). Las copas fueron introducidas en un desecador equilibrado con una disolución saturada de nitrato magnésico (humedad relativa del 52,8 % a 25 °C) junto con un ventilador (CPU Y.S.TECH 12V.) colocado en la parte superior, con el fin de homogenizar la atmósfera y asegurar una resistencia despreciable en la superficie del film. Los desecadores se mantuvieron en una cámara a una temperatura controlada de 25 °C. El estudio de la permeabilidad se realizó mediante controles de peso de cada copa con una balanza electrónica (± 0.00001 g) (ME36S Sartorius, Alemania) a intervalos de 2 horas. La transmisión de vapor de agua se determinó a partir de la pendiente obtenida en el análisis de regresión de los datos del peso frente al tiempo, dividido por el área del film.

2.4.5. PERMEABILIDAD AL OXÍGENO

La permeabilidad al Oxígeno se determinó por medio de un Sistema Ox-Tran 1/50 (Mocon, Minneapolis, USA) a 25°C (ASTM Standard Method D3985-95, 2002). Las medidas se tomaron a 53% de humedad, ya que los films previamente se habían equilibrado a dicha humedad relativa durante una o cinco semanas. La muestra (50 cm²) se colocó en una celda y neumáticamente fue ubicada en el lugar del equipo para llevar a cabo el ensayo. Para ello, los films se expusieron a una corriente de nitrógeno por una cara y por la otra a una corriente de oxígeno puro. Un sensor registra el oxígeno permeado, es decir el que ha atravesado la capa del film. La permeabilidad al oxígeno se calculó dividiendo la tasa de transmisión de oxígeno entre la diferencia de presión parcial de oxígeno en las dos caras. Cada muestra se evaluó por duplicado.

2.4.6. PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES

El análisis de la microestructura de los films se realizó a través de microscopía electrónica de barrido (SEM). Un film de cada una de las formulaciones se almacenó en P₂O₅ y se cortaron muestras rectangulares de 6x1 mm y muestras cuadradas de 5x5 mm.

Con el fin de analizar la distribución de los componentes en los films se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL®, modelo JSM-5410. Las muestras se montaron en un soporte de cobre de tal forma que permitían observar el perfil a través de su grosor y la superficie. Estas se cubrieron de oro con el fin de hacerlas conductoras y fueron observadas directamente con un voltaje de aceleración de 11 KV.

2.4.7. PROPIEDADES ÓPTICAS

La opacidad de los films se determinó aplicando la teoría de Kubelka-Munk de dispersión múltiple a los espectros de reflexión (Judd y Wyszecski, 1975; Hutchings, 1999). Esta teoría se basa en que la luz que incide en un producto traslúcido puede ser absorbida o dispersada en función del coeficiente de absorción (K) y de dispersión (S) del material. La transmitancia interna de los films puede determinarse a partir de la ecuación 3. En esta ecuación R₀ es la reflectancia de la muestra determinada sobre un fondo negro ideal. Los parámetros a y b se calculan según las ecuaciones 4 y 5 siendo R la reflectancia de la muestra determinada sobre un fondo blanco de reflectancia conocida R_g.

Los espectros de reflexión sobre fondo blanco y fondo negro se determinaron con un espectrocolorímetro MINOLTA, modelo CM-3600d (Minolta CO. Tokyo, Japan). Las determinaciones se realizaron sobre la cara del film que había estado en contacto con el aire durante el secado, y los análisis se realizaron por triplicado.

$$T_i = \sqrt{(a - R_0)^2 - b^2} \quad (3)$$

$$a = \frac{1}{2} \left(R + \frac{R_g R}{R_g R_g} \right) \quad (4)$$

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

Para la medida del brillo se utilizó un Brillómetro Multi-Gloss 268, MINOLTA y se realizaron las medidas a un ángulo de incidencia de 60° respecto a la normal sobre un fondo negro estándar.

2.5. Análisis estadístico

El análisis de los datos se realizó mediante un análisis de la varianza (ANOVA) usando el programa Statgraphics Plus 5.1 (Manugistics Corp., Rockville, MD). Para discernir entre las medias se utilizó el procedimiento de las menores diferencias significativas de Fisher (LSD) con un nivel de confianza del 95 %.

3. RESULTADOS

3.1. Tamaño de partícula

Como se comentó anteriormente, se utilizaron cuatro tamices con distintos paso de luz para conseguir fracciones de salvado con tamaños diferentes. Este estudio resultó interesante ya que aportó la información necesaria para elegir con que fracciones de salvado se iba a trabajar.

La Figura 1 muestra las distribuciones de tamaño de partícula típicas de las dispersiones obtenidas con los diferentes tamices empleados. Como se puede observar, se obtuvieron cuatro fracciones de salvado con diferentes tamaños. En la Tabla 3 se muestran los valores de tamaño de partícula de las mismas en términos de los parámetros $D_{3,2}$ y $D_{4,3}$. Puesto que el objetivo fue introducir el salvado en los films realizados vía casting, se decidió utilizar dos de las fracciones con menor tamaño, señaladas como 1 y 2, siendo la fracción 2 la de mayor tamaño promedio.

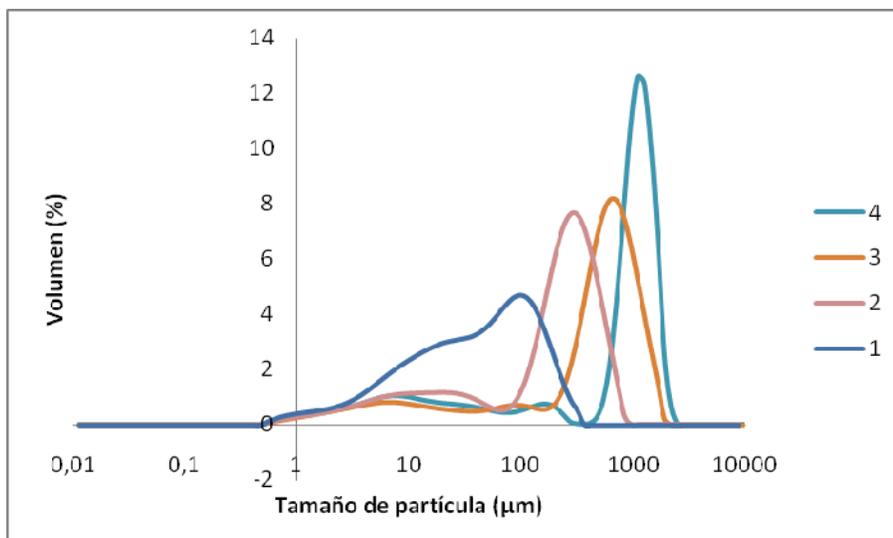


Figura 1: Curvas típicas de distribución del tamaño de partícula de las diferentes fracciones de salvado obtenidas con los tamices empleados.

Tabla 3: Valores de los parámetros $D_{3,2}$ y $D_{4,3}$ de las diferentes fracciones de salvado de arroz obtenidas. Media y (desviación estándar)

MUESTRA	$D_{3,2}$	$D_{4,3}$
4	19(2) ^d	807(38) ^d
3	21(2) ^c	544(31) ^c
2	17,5(0,7) ^b	219(5) ^b
1	10,1(0,5) ^a	57(2) ^a

a, b, c, d. Diferentes superíndices dentro de una columna indican diferencias significativas entre las dispersiones de las diferentes fracciones de salvado de arroz ($p < 0.05$).

La diferencia entre los valores $D_{3,2}$ y $D_{4,3}$ indican que las partículas en la dispersión son grandes y con formas irregulares. Por el contrario la similitud entre los valores de $D_{3,2}$ y $D_{4,3}$ indica que las partículas presentes son pequeñas y esféricas y por tanto más homogéneas. Es obvio, que existen diferencias significativas ($p < 0,05$) tanto en los valores de $D_{3,2}$ como en los de $D_{4,3}$. Como se muestra en la Tabla 3, ambos parámetros disminuyeron a medida que el salvado se pasó por los diferentes tamices con tamaño de luz decreciente, indicando de esta manera que la fracción 1 y 2 tienen partículas más pequeñas que el resto, aunque todavía con formas irregulares ya que la variación entre ambos parámetros es alta.

3.2. Caracterización de las propiedades fisicoquímicas los films

3.2.1. CONTENIDO EN HUMEDAD

Los valores de contenido en humedad de los films almacenados a 25°C y humedad relativa de 52,8% analizados tras 1 y 5 semanas de acondicionamiento se muestran en la Tabla 5.

Como se puede observar, los films puros de almidón mostraron un contenido en humedad inicial entre 9,9 y 11,4%. En general, estos valores aumentaron al incorporar el salvado de arroz, independientemente de su tamaño. Esto parece indicar que la adición de fibra favorece la interacción polar de los films con moléculas de agua, tal y como han señalado previamente otros autores (Zhang et al., 2011). Al final del almacenamiento, la humedad disminuyó significativamente ($p < 0.05$) en todos los casos, hecho que se puede atribuir a la retrogradación del almidón que tiene lugar durante dicho periodo, que cristaliza y libera moléculas de agua durante el proceso. (Chang et al., 2000, Famá et al., 2006).

3.2.2. PROPIEDADES MECÁNICAS

La determinación de una serie de parámetros que se relacionen directamente con la facilidad de manejo de los films, la fragilidad de los mismo, o simplemente con su elasticidad, resulta muy interesante desde un punto de vista tecnológico (Jiménez et al., 2009). El módulo de elasticidad (ME), la tensión de fractura (TS) y la deformación hasta el punto de fractura (%E) son parámetros útiles para describir las propiedades mecánicas de los films, y se relacionan estrechamente con su estructura (Mc Hugh and Krochta, 1994).

La Tabla 4 muestra los valores de los parámetros mecánicas obtenidos para cada una de las formulaciones objeto de estudio, tanto a la semana como a las cinco semanas de acondicionamiento (T^a 25°C y HR 52,8%). Cabe resaltar que los resultados obtenidos para los films de almidón puro fueron similares a los obtenidos por otros autores (Zhang and Han, 2006, Chen et al., 2008, Phan The et al., 2009, Da Matta et al., 2011, Souza et al., 2011).

Se puede observar que los distintos almidones utilizados exhibieron inicialmente (a $t=7$ días) propiedades mecánicas muy diferentes, siendo los films a base de almidón de guisante (de mayor contenido en amilosa) los que presentaron la mayor resistencia mecánica y rigidez y menor extensibilidad. En el extremo opuesto, se encontraron los films formulados a base de almidón de yuca (de menor contenido en amilosa), con la menor resistencia y mayor extensibilidad.

El efecto de la incorporación de salvado de arroz fue significativo ($p < 0.05$) solo en los valores del módulo de elasticidad (ME) y el porcentaje de elongación (E) de los films y dicho efecto, dependió del tamaño de partícula empleada. Los mayores cambios tuvieron lugar al utilizar la fracción de salvado de mayor tamaño (2), observándose un aumento significativo en la rigidez y una reducción ($p < 0.05$) de la extensibilidad (sin que la tensión de fractura se viera afectada). Este comportamiento mecánico ha sido observado por otros autores al incorporar fibras, las cuales forman discontinuidades estructurales en la matriz continua del polímero que forma el film (Chen et al., 2009). El empleo de la fracción de salvado de menor tamaño (1) solo supuso cambios en el ME de los films, que disminuyó en las formulaciones con almidón de yuca y patata.

El efecto del tiempo de almacenamiento también fue significativo ($p < 0.05$). En general se observó un aumento notable de la rigidez (mayor ME), y de la resistencia mecánica (mayor TS) y una pérdida importante de la extensibilidad (menor E) de los films al final del almacenamiento. Esto es consecuencia del proceso de retrogradación del almidón a lo largo del tiempo, que ocasiona una mayor proporción de zonas cristalinas. Este efecto fue más acusado en los films formulados con almidón de yuca, probablemente debido a que poseen la mayor proporción de amilopectina, la principal responsable de la recristalización del almidón.

No se observó influencia significativa del tamaño de partícula del salvado utilizado en el proceso de envejecimiento de los films.

Tabla 4: Modulo de elasticidad (ME), tensión de fractura (TS) y porcentaje de extensibilidad (E) de films de almidón puros y con las distintas fracciones de salvado a dos tiempos de almacenamiento. Valores medios y (desviación estándar)

Film	ME(MPa)		TS(MPa)		E(%)	
	Inicial (t= 1s)	Final (t= 5 s)	Inicial (t= 1 s)	Final (t= 5 s)	Inicial (t= 1 s)	Final (t= 5 s)
G	815(88) ^{ax1}	1854(206) ^{ax2}	13,7(1,4) ^{ax1}	23(3) ^{ax2}	4,8(0,7) ^{ax1}	2,87(1,03) ^{ax2}
G1	1200(269) ^{bx1}	1034(319) ^{bx1}	13(3) ^{ax1}	12(4) ^{bx1}	1,3(0,2) ^{bx1}	1,7(0,2) ^{bx2}
G2	1035(131) ^{bx1}	950(259) ^{bx1}	13,9(1,7) ^{ax1}	7(3) ^{cx2}	2,1(0,4) ^{cx1}	1,5(1,3) ^{bxy1}
P	101 (55) ^{ay1}	1854(206) ^{aby2}	2,95(1,08) ^{ay1}	5(2) ^{ay2}	15(3) ^{ay1}	0,8(0,3) ^{ay2}
P1	54 (17) ^{ay1}	977(144) ^{ax2}	1,4(0,3) ^{by1}	9(3) ^{abxy2}	14(8) ^{ay1}	1,5(0,7) ^{abx2}
P2	277 (125) ^{by1}	784(246) ^{bx2}	3,7(1,3) ^{ay1}	6,9(1,8) ^{bx2}	4(2) ^{by1}	2,2(1,7) ^{bx2}
Y	44 (9) ^{ay1}	1484(382) ^{az2}	1,5(0,3) ^{az1}	13(3) ^{ax2}	29(9) ^{az1}	0,9(0,2) ^{ay2}
Y1	32 (9) ^{ay1}	1077(299) ^{bx2}	0,55(0,03) ^{by1}	5(4) ^{by1}	28(12) ^{az1}	0,6(0,3) ^{by2}
Y2	128(71) ^{bz1}	901(186) ^{bx2}	2,2(0,8) ^{az1}	4,0(0,9) ^{by2}	8(2) ^{bz1}	0,6(0,3) ^{by2}

a, b, c. Diferentes superíndices dentro de una columna indican diferencias significativas entre formulaciones para una misma matriz de almidón. . ($p < 0.05$).

1, 2. Diferentes superíndices dentro de una misma fila indican diferencias significativas entre los diferentes tiempos de almacenamiento para una misma formulación. . ($p < 0.05$).

x, y, z. Diferentes superíndices dentro de una columna indican diferencias significativas entre almidones. ($p < 0.05$).

3.2.3. PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA

La permeabilidad al vapor de agua (WVP) es una propiedad importante ya que está directamente relacionada con la utilidad del film en el sistema alimentario. Según Ma et al., 2008, debe ser lo más baja posible para evitar la transferencia de agua. La Tabla 5 muestra los valores de WVP de los films basados en almidón (con y sin salvado) analizada a 25°C y con una gradiente de humedad relativa de 52,8 a 100%.

Tabla 5: Humedad, permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno de films de almidón y de los films elaborados con almidón y salvado. Valores medios (desviación estándar)

	HUMEDAD b.s.(%)		WVP (g.mm.kPa ⁻¹ h ⁻¹ m ⁻²)		PO (10 ⁻¹⁴ cm ³ m ⁻¹ s ⁻¹ KPa ⁻¹)	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
G	11,4(0,4) ^{ax}	8,7 (0,4) ^{a2}	6,0(0,3) ^{ax}	6,7(0,7) ^{ax}	2,5(1,8) ^{ax}	1,8 (1,3) ^{axy}
G1	9,99(0,08) ^{bx}	9,53(0,19) ^{b2}	6,35(0,18) ^{ax}	6,3(0,4) ^{ax}	2,9 (0,2) ^{ax1}	1,9(1,8) ^{b2}
G2	13,1(0,9) ^{cx}	10,9(0,8) ^{c2}	7,5 (0,9) ^{bx1}	8,6(0,4) ^{bxy2}		
P	11,4(0,7) ^{ax}	8,5 (0,3) ^{a2}	6,1(0,5) ^{ax}	7,2(0,2) ^{ax}	3(2) ^{ax}	2,2(1,6) ^{ax}
P1	14,9(1,4) ^{by}	10,1 (0,9) ^{b2}	8,1(0,9) ^{by1}	6,5(0,7) ^{ax2}	3,29(0,19) ^{axy1}	3,1(0,2) ^{a2}
P2	16,1(0,9) ^{by}	11,4(0,8) ^{c2}	10,3(1,2) ^{cx1}	9,2(0,6) ^{bxy2}		
Y	9,9(0,9) ^{ay}	8,2 (0,3) ^{a2}	5,4(0,4) ^{ax1}	6,8(0,5) ^{ax2}	4,2(0,4) ^{ax1}	5,46(0,07) ^{y2}
Y1	10,3(0,5) ^{ax}	8,78(1,09) ^{a2}	7,5(0,4) ^{aby1}	5,1(0,8) ^{bx2}	2,45(0,12) ^{by}	
Y2	12,9(1,2) ^{bx}	8,1(0,3) ^{a2}	7,3(0,9) ^{by1}	8,3(0,2) ^{cy2}		

a, b, c. Diferentes superíndices dentro de una columna indican diferencias significativas entre formulaciones para una misma matriz de almidón. . (p < 0.05).

1, 2. Diferentes superíndices dentro de una misma fila indican diferencias significativas entre los diferentes tiempos de almacenamiento para una misma formulación. . (p < 0.05).

x, y, z. Diferentes superíndices dentro de una columna indican diferencias significativas entre almidones. (p < 0.05).

Inicialmente, los films formulados con almidón puro mostraron valores de permeabilidad al vapor de agua muy similares, entre 5,4 y 6 g mm/ kPa h m², del orden de los obtenidos por otros autores en estudios similares (Han et al., 2006, Ma et al., 2008).

A diferencia de los resultados obtenidos por Famá et al., 2009, donde se incorporó salvado de trigo con una tamaño de partícula inferior (75-125 µm) al utilizado en este estudio (57-219 µm), la incorporación del salvado de arroz supuso un aumento significativo (p<0.05) de la permeabilidad al vapor de agua, seguramente asociado al mayor tamaño de partícula así como al mayor contenido en humedad de estos films. Tal y como se muestra en la Tabla 5 el salvado de mayor tamaño (2) dio lugar a films con mayor permeabilidad al vapor de agua que la fracción más pequeña (1), probablemente debido a la presencia de microroturas que facilitan el paso del agua a través del film.

El tiempo de almacenamiento no tuvo un efecto claro sobre la permeabilidad al vapor de agua de los films estudiados y las variaciones fueron poco notables.

3.2.4. PERMEABILIDAD AL OXÍGENO

Shen et al, (2010), afirma que una gran ventaja de los films de almidón es su habilidad por proteger a los alimentos formando una barrera contra el oxígeno. Con la finalidad de saber cuál es el comportamiento de los films objeto de estudio, se ha evaluado el límite de transferencia al oxígeno de los mismos. Se analizó la permeabilidad

al oxígeno (PO) a 53% de humedad y 25°C. Los films fueron almacenados previamente en un desecador para equilibrarse a la humedad destacada. En la Tabla 5 se muestran los valores obtenidos. Estos valores encontrados para los films de almidón de guisante son del mismo orden que los publicados por Mehyar y Han (2004). Si se observan las diferentes matrices (guisante, yuca y patata) se puede observar que los valores obtenidos son 2,51, 3,03 y 4,24 respectivamente, hecho que puede ser relacionado con la concentración creciente de amilosa en los films (guisante > patata > yuca), ya que la amilosa es la principal responsable de las propiedades barrera al oxígeno (Mehyar y Han, 2004). En general, todas las matrices analizadas tienen valores bajos de PO y no se vieron afectadas significativamente ($P < 0,05$) por la adición de salvado, a excepción del almidón de yuca, que disminuyó (de 4,24 a $2,45 \times 10^{-14} \text{cm}^3 \text{m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$), indicando que el relleno en esta matriz mejora considerablemente esta propiedad.

En general, los valores de PO disminuyeron ($p < 0,05$) durante el almacenamiento. Esta disminución puede ser debida a que los cristales formados durante la retrogradación actúan de barrera al paso del oxígeno asumiendo que la fase cristalina es impermeable (Shen et al., 2010).

Cabe resaltar que no se han podido realizar las mediciones cuando la mezcla se realizó con salvado de mayor tamaño (2), seguramente debido a la formación de micro-roturas formadas por la presión recibida en el interior del equipo en el momento que pasa a su través la corriente de oxígeno y la fragilidad propia del film.

3.2.5. PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES

El estudio de la microestructura de los films se llevó a cabo en ausencia total de agua, por este motivo las muestras se almacenaron durante 15 días en un desecador con pentóxido de fósforo (P_2O_5). La información obtenida a través del estudio microestructural permite conocer la disposición de los distintos componentes de la dispersión inicial cuando ha finalizado totalmente el secado de los films. Es posible observar las diferentes partículas y correlacionar la información obtenida con otras propiedades de los films (propiedad barrera, propiedades ópticas, etc.).

Las Figuras 2 y 3 muestran las micrografías de la superficie y la sección transversal de los distintos films obtenidas tras ser criofracturados con nitrógeno líquido y observados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Los films de almidón puros muestran superficies lisas y estructuras compactas coincidiendo con lo observado por otros autores (Wu et al., 2010, Chen et al., 2009a, Chen et al., 2009c). Lo mismo ocurre con las secciones transversales, esto puede deberse a que no existe ningún tipo de material que introduzca discontinuidades en la estructura.

Las micrografías superficiales de almidón de patata (con o sin salvado) se mostraron más rugosas que las de yuca y patata, dato coincidente con los menores valores de brillo encontrados en estos films.

La adición del salvado se muestra en forma de protuberancias de mayor o menor tamaño dependiendo de la disposición de las partículas de salvado en la matriz continua de almidón. Este hecho se puede correlacionar con el mayor espesor detectado en diferentes puntos de estos films composite. Incluso en algunos films con salvado de mayor tamaño se veían los trozos de fibra con claridad. Además, en las secciones transversales de estos films composite se pudo observar formaciones lineales orientadas en el sentido de secado de los films. Esto puede estar relacionado con la formación de asociaciones de amilosa cristalina tipo V con lípidos u otras moléculas apolares (Famá et al., 2004).

Por último decir que en los films de yuca con y sin salvado aparecieron grietas durante la observación en el microscopio indicando la fragilidad y delicadeza de los mismos.

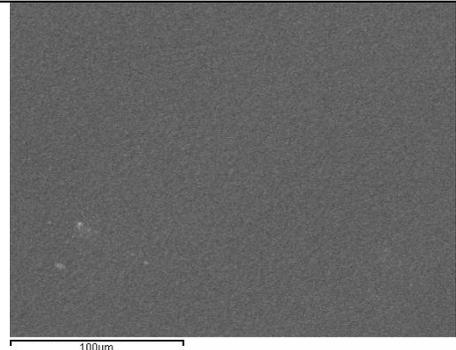
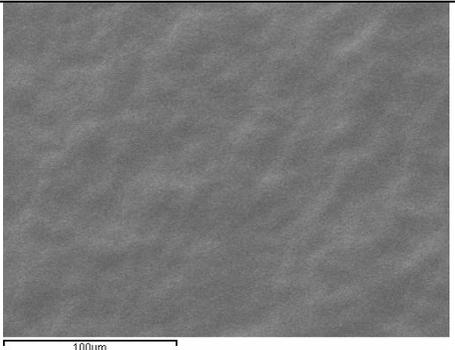
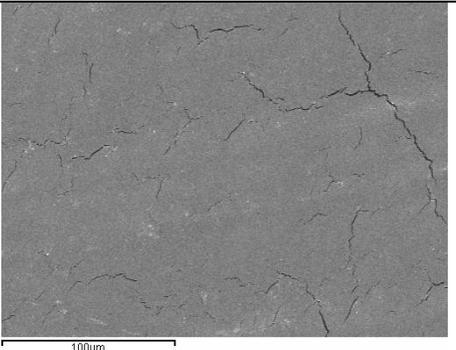
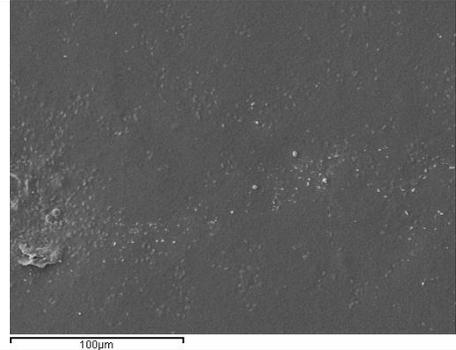
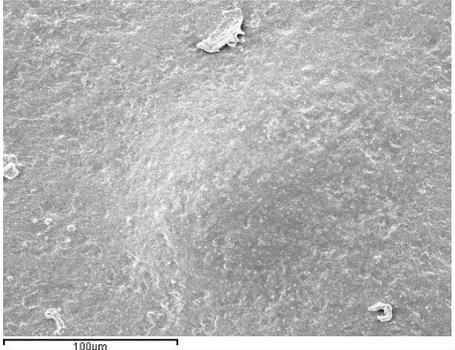
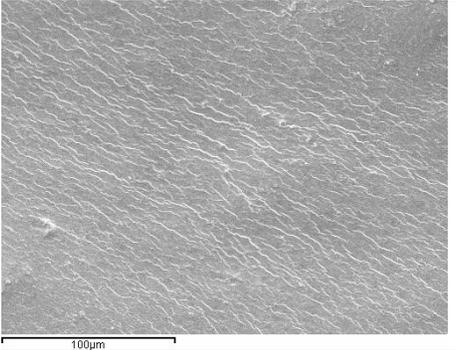
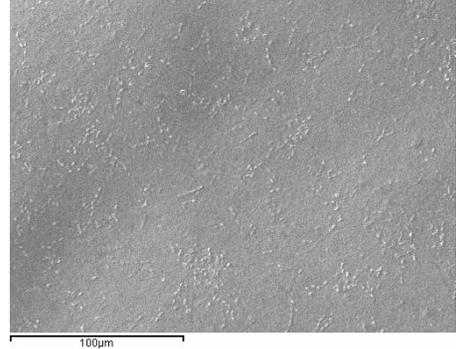
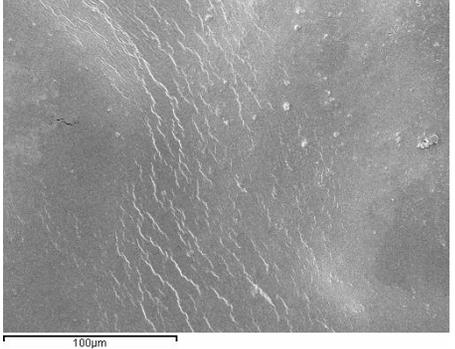
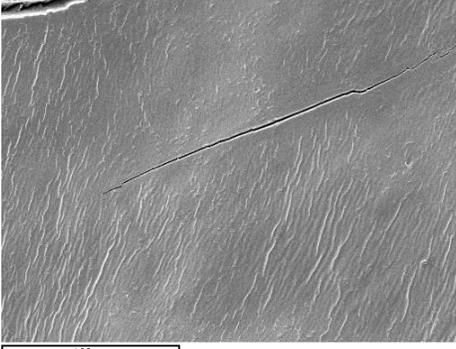
MUESTRA	Guisante	Patata	Yuca
Puro			
S1			
S2			

Figura 2: Micrografías superficial (x500) de los films a base de almidón puro y con salvado de arroz

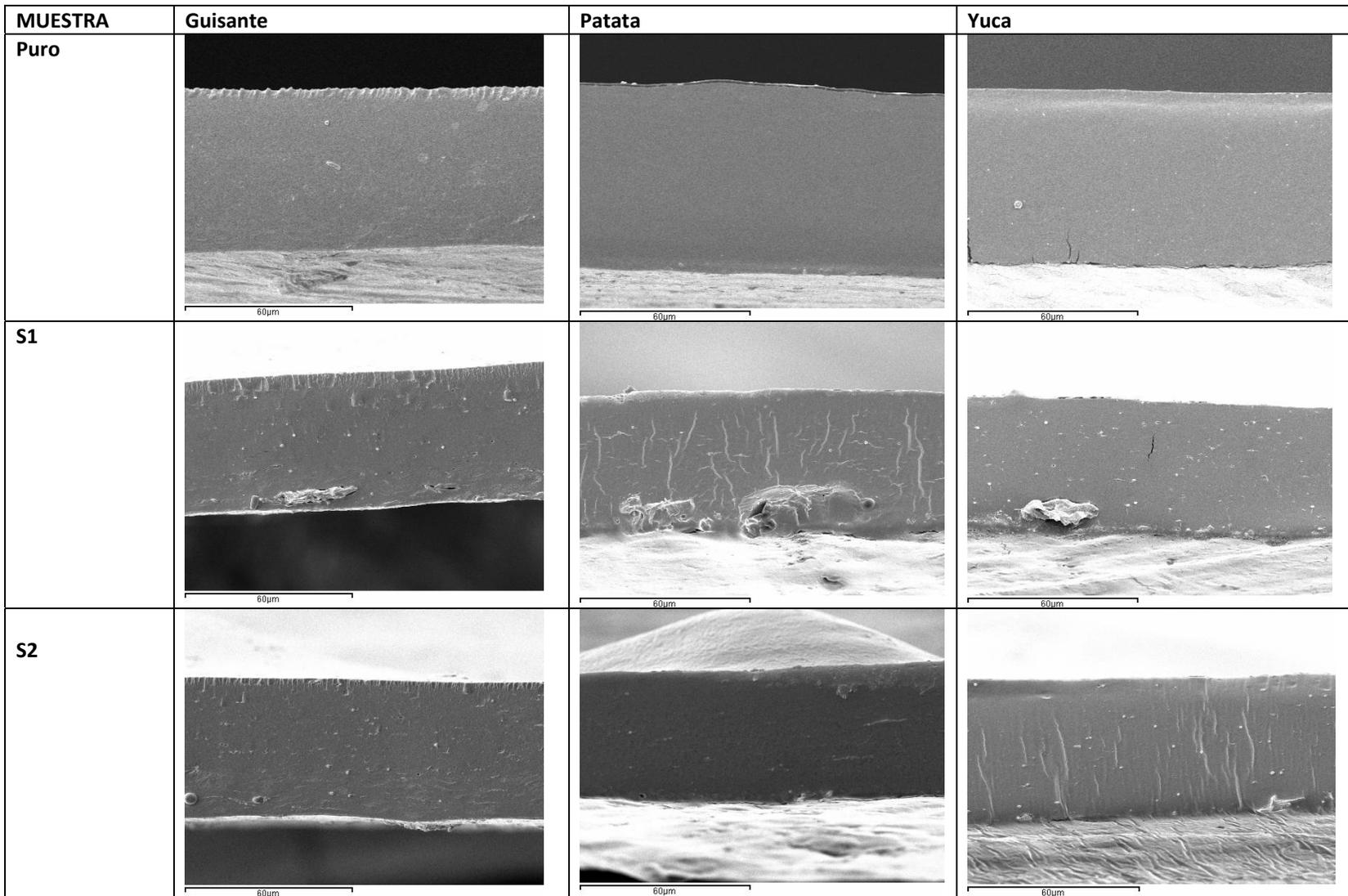


Figura 3: Micrografías de la sección transversal (x1000) de los films a base de almidón puro y con salvado de arroz

3.2.6. PROPIEDADES ÓPTICAS

Según Hutchings (1999), las propiedades ópticas de mayor relevancia a la hora de evaluar el impacto directo sobre la apreciación del color y aspecto de un producto recubierto son la transparencia u opacidad y el brillo.

La Tabla 6 muestra los valores de transmitancia interna (Ti) de los films, relacionando la homogeneidad del film y transparencia, de modo que bajos valores de Ti se relacionan con una mayor heterogeneidad y por tanto con una mayor opacidad en el mismo.

Los films de almidón puro presentaron mayor transparencia ($p < 0.05$) debido a la estructura más homogénea y transparente que los films que incorporaron salvado. Los diferentes almidones presentaron niveles similares de Ti, y, en general, fueron bastante transparentes ya que presentaron altos valores de Ti (alrededor de 85). No se encontraron diferencias significativas en la transparencia de los films debido al tiempo de almacenamiento o al tamaño de salvado incorporado.

Los valores de brillo medidos con un ángulo de incidencia de 60° para los distintos films también se muestran en la Tabla 6. Como se puede observar, a tiempo inicial, los films de almidón de guisante y los de yuca mostraron valores similares y mayores ($p < 0,05$) que los obtenidos para el almidón de patata. Estos bajos valores indican que estos films, menos brillantes, presentaron superficies más rugosas, tal y como se observó en las micrografías (Figura 2).

En general, el tiempo de almacenamiento y la adición de salvado de arroz disminuyeron ligeramente el brillo de los films y dicho efecto fue más notable cuando se utilizaron las partículas de salvado de mayor tamaño.

Tabla 6. Valores de brillo y transmitancia interna (Ti) de films de almidón puros y composite. Valores medios (desviación estándar)

	60°		Ti (450nm)	
	Inicial	Final	Inicial	Final
G	19(10) ^{ax1}	33(8) ^{ax1}	85,4(1,60) ^{ax1}	87,09(0,12) ^{ax1}
G1	30(4) ^{bx1}	20(5) ^{bx2}	81,7(0,22) ^{bx1}	82,3(0,5) ^{bx1}
G1	14(5) ^{ax1}	13,5(1,6) ^{cx1}	81,8(0,5) ^{bx1}	81,5(0,2) ^{bx1}
P	9,9(0,9) ^{ay1}	9,7(1,9) ^{ay1}	85,9(0,4) ^{ax1}	85,09(0,54) ^{ax1}
P1	6,45(1,07) ^{by1}	8,2(0,7) ^{by2}	79,1(1,4) ^{bx1}	81,35(1,02) ^{bx1}
P2	8,75(1,04) ^{ay1}	6,9(0,8) ^{cy2}	80,8(0,4) ^{bx1}	80,6(0,7) ^{bx1}
Y	18(4) ^{ax1}	16(5) ^{az1}	84,9(0,4) ^{ax1}	86,6(0,4) ^{ay1}
Y1	16(3) ^{abx1}	11(3) ^{ay2}	81,7(0,7) ^{by1}	82,0(0,3) ^{bx1}
Y2	13,5(1,6) ^{bx1}	15,4(1,7) ^{az2}	81,3(0,5) ^{bx1}	81,09(0,19) ^{bx1}

a, b, c. Diferentes superíndices dentro de una columna indican diferencias significativas entre formulaciones para una misma matriz de almidón. . ($p < 0.05$).

1, 2. Diferentes superíndices dentro de una misma fila indican diferencias significativas entre los diferentes tiempos de almacenamiento para una misma formulación. . ($p < 0.05$).

x, y, z. Diferentes superíndices dentro de una columna indican diferencias significativas entre almidones. ($p < 0.05$).

4. CONCLUSIONES

Las propiedades de los films a base de almidón de guisante, de patata y de yuca con salvado de arroz se vieron afectadas por la incorporación del salvado de arroz, el tamaño del mismo y el tiempo de almacenamiento.

La incorporación de salvado a la matriz de almidón afectó de forma significativa a las propiedades mecánicas, barrera y ópticas, dando lugar a films de mayor rigidez, menos extensibles y con mayor permeabilidad al vapor de agua. Estos cambios fueron más acusados al incorporar partículas de salvado de mayor tamaño. En general, se recomienda utilizar las partículas de salvado de arroz de menor tamaño.

El tiempo de almacenamiento también dio lugar a cambios en las propiedades estudiadas, asociados al proceso de retrogradación del almidón que da lugar a modificaciones en la proporción de zonas cristalinas y amorfas de la matriz. Al final del almacenamiento, los films presentaron una menor humedad de equilibrio, mayor rigidez y menor extensibilidad, sin efecto claro sobre las propiedades barrera al vapor de agua o al oxígeno.

Las micrografías mostraron la presencia de fibras dispuestas de forma longitudinal o transversal en los films con salvado que dieron lugar a irregularidades estructurales que explican la menor resistencia mecánica y extensibilidad de estos films, junto con su menor brillo y transparencia.

De todos los films estudiados, los formulados a base de almidón de guisante presentaron las mejores propiedades en base a su mejor resistencia mecánica, mayor brillo y menores permeabilidades al vapor de agua y al oxígeno.

5. REFERENCIAS

- Adebiyi, A.P., Adebiyi, A.O., Jin, D., Ogawa, T., Muramoto, K. (2008). Rice bran protein-based edible films. *International Journal of Food Science and Technology*, 43, 476-483.
- ASTM (1992). Standard methods for tensile properties of thin plastic sheeting. In: Annualbook of American Standard Testing Methods. D882-91. Philadelphia, Pa:ASTM
- ASTM. (1995). Standard test methods for water vapour transmission of materials. Standard designations: E96-95 Annual book of ASTM standards. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials. (pp. 406e413).
- ASTM. (2002). Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Standard D882 Annual book of American standard testing methods. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials. (pp. 162e170).
- Carroll. 1990. Functional properties and applications of estabilized rice bran in barkery products. *Food Technology*. Abril 74-76.
- Chang, P., Chea, P.B., Seow, C.C. (2000). Plasticizing-antiplasticizing effects of water on physical properties of tapioca starch films in the glassy state. *Journal of Food Science*, 65 (3), 445-451.
- Chen, Y., Liu, Ch., Chang, P.R., Cao, X., Anderson, D.P. (2009). Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: Effect of hydrolysis time. *Carbohydrate Polymers*, 76, 607-615.
- Chen, Y., Liu, Ch., Chang, P.R., Anderson, D.P., Huneault, M.A. (2009a). Pea starch-based composite films with pea hull fibers and pea hull fiber-derived nanowhiskers. *Polymer Engineering and Science*, 369-378.
- Chen, C.H., Kuo, W.S., Lai, L.S. (2009b). Rheological and physical characterization of film-forming and edible films from tapioca starch/decolorized hsian-tsao leaf gum. *Food Hydrocolloids*, 23, 2132-2140.

- Chen, J., Liu, Ch., Chen, Y., Chen Y., Chang, P.R. (2008). Structural characterization and properties of starch/konjac glucomannan blend films. *Carbohydrate Polymers*, 74, 946-952.
- Da Matta, M.D., Silveira, S.B., de Oliveira, L.M., Sandoval, S. (2011). Mechanical properties of pea starch films associated with xanthan gum and glycerol. *Starch*, 63, 274-282.
- Dias, A.B., Müller, C.M.O., Larotonda, F.D.S., Laurindo, J.B. (2010). Biodegradable films based on rice starch and rice flour. *Journal of Cereal Science*, 51, 213-219.
- Dole, P., Joly, C., Espuche, E., Alric, I., & Gontard, N. (2004). Gas transport properties of starch based films. *Carbohydrate Polymers*, 58, 335-343.
- Falguera, V., Quintero, J. P., Jiménez, A., Muñoz, J. A., & Ibarz, A. (2011). Edible films and coatings: structures, active functions and trends in their use. *Trends in Food Science & Technology*, 22(6), 292-303.
- Famá, L., Gerschenson, L., Goyanes, S. (2009). Starch-vegetable fibre composites to protect food products. *Carbohydrate Polymers*, 75, 230-235.
- Famá, L., Flores, S.K., Gerschenson, L., Goyanes, S. (2006). Physical characterization of cassava starch biofilms with special reference to dynamic mechanical properties at low temperatures. *Carbohydrates Polymers*, 66, 8-15.
- Famá, L., Rojas, A.M., Goyanes, S., Gerschenson, L. (2005). Mechanical properties of tapioca-starch edible films containing sorbates. *Swiss Society of Food Science and Technology*. 631-639.
- Gnanasambandam, R., Hettiarachchy, N.S., Coleman, M. (1997). Mechanical and barrier properties of rice bran films. *Journal of Food Science*, 62 (2), 395-398.
- Gnanasambandam, R., Hettiarachchy, N.S. (1995). Protein concentrates from unstabilized and stabilized rice bran: Preparation and properties. *Journal Food Science*, 60, 1066-1069.
- Han, J.H., Seo, G.H., Park, I.M., Kim, G.N., Lee, D.S. (2006). Physical and mechanical properties of pea starch edible films containing beeswax emulsions. *Journal of Food Science*, 71 (6), 290-296.
- Hutchings, J.B. (1999). *Food and Colour Appearance*, Second Edition. Gaithersburg, Maryland: Chapman and Hall Food Science Book, Aspen Publication.
- Jiménez, A., Fabra, M.J., Talens, P., Chiralt, A. (2012). Effect of re-crystallization on tensile, optical and water vapour barrier properties of corn starch films containing fatty acids. *Food Hydrocolloids*, 26, 302-310.
- Jiménez, A., Fabra, M.J., Talens, P., Chiralt, A. (2012). Edible and biodegradable starch films: A review. *Food Bioprocess Technol*, DOI. 10. 1007/S11947-012-0835-4.
- Jiménez, A., Fabra, M.J., Talens, P., Chiralt, A. (2009). Efecto de la incorporación de ácidos grasos en las propiedades físicas de films a base de hidroxipropil-metilcelulosa (HPMC). Tesis de Máster. Universidad Politécnica de Valencia.
- Koskinen, M., Suortti, T., Autio, K., Myllärinen, P., Poutanen, K. (1996). Effect of pretreatment on the film forming properties of potato and barley starch dispersions. *Industrial Crops Products*, 5, 23-34.
- Lafargue, D., Lourdin, D., Doublier, J.L. (2007). Film-forming properties of a modified starch/k-carrageenan mixture in relation to its rheological behavior. *Carbohydrate Polymers*, 70, 101-111.
- Liu, Z. (2005). Edible films and coatings from starch. In J. H. Han (Ed.), *Innovations in food packaging* (pp. 318-332). London: Elsevier Academic Press.
- Lu, Y., Weng, L., Cao, X. (2006). Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites-reinforced plasticized starch biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 63, 198-204.
- Ma, X., Chang, P.R., Yu, J. (2008). Properties of biodegradable thermoplastic pea starch/carboxymethyl cellulose and pea starch/microcrystalline cellulose composites. *Carbohydrate Polymers*, 72, 369-375.
- Mc Hugh, T. H. y Krochta, J. M. (1994). Water vapour permeability properties of edible whey protein-lipid emulsion films. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 71, 307-312.
- Mehyar, G.F. and Han, J.H. (2004). Physical and mechanical properties of high-amylose rice and pea starch films as affected by relative humidity and plasticizer. *Journal of Food Science*, 69 (9), 449-454.
- Nam, S., Scanlon, M.G., Han, J.H., Izydorczyk, M.S. (2007). Extrusion of pea starch containing lysozyme and determination of antimicrobial activity. *Journal of Food Science*, 72 (9), 477-484.

- Nikolosi, R.J., Ausman, L.M., Hegstead, D.M. (1990). Lipoprotein levels in monkeys fed a diet containing rice bran oil. Presented at USA Rice Council Rice Bran Technical Meeting Houston, TX. March 23-25, 1996.
- Phan The, D., Debeaufort, F., Voilley, A., Luu, D. (2009). Biopolymer interactions affect the functional properties of edible films based on agar, cassava starch and arabinoxylan blends. *Journal of Food Engineering*, 90, 548-558.
- Sánchez, J., Quintero, A.G., González, G. (2004). El salvado de arroz en la elaboración de alimentos de alto valor nutricional. *Hypatia*, 8, Página web visitada 16/07/2012. (http://hypatia.morelos.gob.mx/index.php?option=com_content&task=view&id=94&Itemid=65)
- Shen, X.L., Wu, J.M., Chen, Y., Zhao, G. (2010). Antimicrobial and physical properties of sweet potato starch films incorporated with potassium sorbate or chitosan. *Food Hydrocolloids*, 24, 285-290.
- Souza, A.C., Benze, R., Ferrao, E.S., Ditchfield, C., Coelho, A.C.V., Tadini, C.C. (2011). Cassava starch biodegradable films: influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. *Food Science and Technology*, doi: 10.1016/j.lwt.2011.10.018.
- Talja, R. A., Helén, H., Roos, Y. H., & Jouppila, K. (2007). Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. *Carbohydrate Polymers*, 67(3), 288e295
- Vásconez, M.B., Flores, S.K., Campos, C.A., Alvarado, J., Gerschenson, L.N. (2009). Antimicrobial activity and physical properties of chitosan-tapioca starch based edible films and coatings. *Food Research International*, 42, 762-769.
- Wu, H., Liu, Ch., Chen, J., Chen, Y., Anderson, D.P., Chang, P.R. (2010). Oxidized pea starch/chitosan composite films: Structural characterization and properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 118, 3082-3088.
- Yang, H.S., Kim, H.J., Park, H.J., Lee, B.J., Hwang, T.S. (2006). Water absorption behavior and mechanical properties of lignocellulosic filler-polyolefin biocomposites. *Composite Structures*, 72, 429-437.
- Zhang, Y., Thompson, M., Liu, Q. (2011). The effect of pea fiber and potato pulp on thermal property, surface tension, and hydrophilicity of extruded starch thermoplastics. *Carbohydrate Polymers*, 86, 700-707.
- Zhang, Y. and Han, J.H. (2006). Mechanical and thermal characteristics of pea starch films plasticized with monosaccharides and polyols. *Journal of Food Science*, 71 (2), 109-118.