



EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE TENSOACTIVOS EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE FILMS A BASE DE ALMIDÓN DE MAÍZ

MASTER EN CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS ALIMENTOS

Rodrigo Ortega Toro

Alberto Jiménez Marco

Pau Talens Oliag

Amparo Chiralt Boix

E.T.S.I.A.M.N

EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE TENSOACTIVOS EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE FILMS A BASE DE ALMIDÓN DE MAÍZ

Rodrigo Ortega-Toro, Alberto Jiménez, Pau Talens, Amparo Chiralt

Departamento Tecnología de Alimentos-Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo. Universitat Politècnica de València. Camino de Vera, s/n 46022, Valencia, Spain

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto de la adición de tensoactivos sobre las propiedades mecánicas, ópticas y de barrera (al oxígeno y vapor de agua) de films a base de almidón de maíz y glicerol, para su posterior aplicación en el envasado de alimentos, con especial atención en el efecto de la estructura del film sobre dichas propiedades. Los tensoactivos adicionados fueron sorbitan-monopalmitato (Span 40), sorbitan-monoestearato (Span 60) y sorbitan-monooleato (Span 80). Por un lado se caracterizaron las dispersiones formadoras de films (pH, densidad, comportamiento reológico, potencial- ζ , tamaño de partícula y ángulo de contacto) y por el otro los films aislados. Esta última caracterización se realizó a dos tiempos distintos en aras a evaluar el efecto de los tensoactivos sobre el envejecimiento de los films. Todos los tensoactivos redujeron la tensión superficial en comparación con la formulación control dando lugar a dispersiones con reducido tamaño de partícula y con un potencial zeta negativo significativamente mayor que la dispersión de almidón. El ángulo de contacto de las dispersiones varió en función de la superficie utilizada, siendo en PET donde se obtuvieron los menores valores. Los tensoactivos se integraron bien en la matriz de almidón aunque dieron lugar a films menos extensibles, menos resistentes y ligeramente más opacos. Las propiedades barrera al vapor de agua mejoraron en los films con Span 40 y Span 60 de acuerdo con el contenido de humedad. Sin embargo, no se observaron mejoras en sus propiedades barrera al oxígeno.

PALABRAS CLAVE: almidón, tensoactivos, propiedades físicas, envejecimiento

RESUM

L'objectiu d'aquest treball va ser estudiar l'efecte de l'addició de surfactants sobre les propietats mecàniques, òptiques i de barrera (a l'oxigen i vapor d'aigua) de films de midó de dacsa i glicerina, per a la seua posterior aplicació en l'envasament d'aliments, amb especial atenció en l'efecte de l'estructura del film sobre aquestes propietats. Els surfactants adicionats van ser Span 40, Span 60 i Span 80. D'una banda es van caracteritzar les

dispersions formadores de films (pH, densitat, comportament reològic, potencial- ζ , grandària de partícula i angle de contacte) i per l'altre, els films aïllats. Aquesta última caracterització es va realitzar a dos temps diferents en lladres a avaluar l'efecte dels surfactants sobre l'envelliment dels films. Tots els surfactants van reduir la tensió superficial en comparació amb la formulació control, donant lloc a dispersions amb reduït grandària de partícula i amb un potencial zeta negatiu significativament major que la dispersió de midó. L'angle de contacte de les dispersions va variar en funció de la superfície utilitzada, sent en PET on es van obtenir els menors valors. Els surfactants es van integrar bé en la matriu de midó encara que van donar lloc a films menys extensibles, menys resistents i lleugerament més opacs. Les propietats barrera al vapor d'aigua van millorar en els films amb Span 40 i Span 60 d'acord amb el seu contingut en humitat. No obstant això, les films no tenen bones propietats de barrera a l'oxigen.

PARAULES CLAU: midó, surfactants, propietats físiques, envelliment

ABSTRACT

The aim of this work was to study the effect of surfactants addition on mechanical, optical and barrier properties (oxygen and water vapor) of corn starch based films, for subsequent application in food packaging, with a focus on the effect of film structure on these properties. The surfactants used were sorbitan monopalmitate (Span 40), sorbitan monostearate (Span 60) and sorbitan monooleate (Span 80). The film forming dispersions were characterized (pH, density, rheology, ζ -potential, particle size and contact angle) and the obtained films were characterized. Films characterization was performed at two different times in order to evaluate the effect of surfactants on the films' ageing. All surfactants decreased the surface tension in comparison with the control formulation, giving rise to dispersions with small particle size and a negative zeta potential, significantly higher than the starch dispersion. The contact angle of the dispersions varied depending on the surface used; on PET the lowest values were obtained. The surfactants were well integrated in the starch matrix although the resultant films were less extensible, its tensile strength was slightly lower and these were more opaque. Span 40 and Span 60 improved the water vapor barrier properties in the films, in agreement with its moisture content. However, the films did not have good oxygen barrier properties.

KEY WORDS: starch, surfactants, physical properties, ageing

1. INTRODUCCIÓN

Las necesidades de la industria, las políticas de conservación medioambiental, el uso integral de los recursos naturales y la disminución de las reservas de hidrocarburos han generado un especial interés en el desarrollo de alternativas a los polímeros sintéticos derivados del petróleo. Buena parte de sus estudios se encaminan al desarrollo de materiales biodegradables que reemplacen, al menos parcialmente, a los plásticos convencionales. Los materiales obtenidos a partir de biopolímeros naturales como los polisacáridos son una alternativa interesante. Entre ellos destaca el almidón por ser un recurso renovable, tener gran disponibilidad y bajo costo y presentar características termoplásticas; pudiendo ser además procesado sin dificultad usando métodos convencionales (Shah *et al.*, 1995).

El almidón es uno de los materiales más prometedores para la elaboración de plásticos biodegradables (Ma *et al.*, 2009) aunque presenta peores características si se compara con los polímeros convencionales. Su principal deficiencia es que sufre procesos de retrogradación con el tiempo lo que impide su uso práctico en la industria. Sin embargo sus propiedades pueden ser modificadas adicionando pequeñas cantidades de componentes químicos (García *et al.*, 2000; Ma *et al.*, 2009). El glicerol puede añadirse como plastificante mejorando las propiedades mecánicas de la película, incrementando la flexibilidad y resistencia a la fractura (Greener y Fennema, 1993) mediante el descenso de la temperatura de transición vítrea (Vieira *et al.*, 2011). Los plastificantes actúan reduciendo la tensión de deformación, la dureza, la densidad, la viscosidad y las cargas electrostáticas del polímero (Rosen, 1993).

Otros componentes con potencial capacidad para mejorar algunas propiedades de las películas a base de almidón son los tensoactivos, sustancias que poseen parte hidrofóbica e hidrofílica simultáneamente y capaces de estabilizar dispersiones con fases inmiscibles. Se ha estudiado la adición de diversos tensoactivos a formulaciones a base de polisacáridos destinadas a la elaboración de películas como almidón de tapioca y goma decolorada de hoja de hsian-tsao (Chen *et al.*, 2009), almidón de maíz reforzado con microfibras (Mondragón *et al.*, 2008), almidón de patata y glicerol (Rodríguez *et al.*, 2006), hidroxipropil metilcelulosa (Villalobos *et al.*, 2006), mezclas de almidón kudzu y ácido ascórbico (Zhong y Li, 2011) y quitosano mezclado con glicerol (Ziani *et al.*, 2008), entre otros.

Algunos estudios han concluido que los tensoactivos podrían mejorar la estabilidad y la capacidad humectante de las dispersiones (Ghebremeskel *et al.*, 2007; Chen *et al.*, 2009), las propiedades térmicas del material, disminuir la retrogradación (Jovanovich y Añón, 1999) y mejorar la barrera al vapor de agua (Villalobos *et al.*, 2006). Si un tensoactivo es adicionado sin glicerol tiene la capacidad de mejorar las propiedades mecánicas pero no modifica significativamente las propiedades de barrera al vapor de agua. Por el contrario, si el tensoactivo se adiciona con glicerol, disminuye la resistencia a la tracción, incrementando la elongación y adicionalmente podría mejorar las propiedades barrera al vapor de agua (Vieira *et al.*, 2011). En base a esto, el objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto de la

adición de tensoactivos (sorbitan-monooleato, sorbitan-monoestearato y sorbitan-monopalmitato) sobre las características de las dispersiones formadoras de films a base de almidón-glicerol y la evaluación del efecto de los mismos sobre las propiedades de los films elaborados mediante extensión-secado, tras su preparación y tras un periodo de almacenamiento.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

El almidón fue suministrado por Roquette (Roquette Laisa España, Benifaió, Spain). El glicerol, utilizado como plastificante, y los tensoactivos (sorbitan-monopalmitato (Span 40), sorbitan-monoestearato (Span 60) y sorbitan-monooleato (Span 80)) fueron suministrados por Panreac (Panreac Química, S.A., Castellar del Vallés, Barcelona).

2.2 Preparación de las dispersiones formadoras de films

Las dispersiones se obtuvieron con una proporción almidón:glicerol:tensoactivo de 1:0.25:0.15. La gelatinización del almidón (1% w/w en agua destilada) se realizó en un baño termostatado durante 30 min a una temperatura de 95 °C. El glicerol y los tensoactivos fueron adicionados y la dispersión fue homogenizada a 13.500 rpm durante 1 minuto seguido de 3 minutos a 20.500 rpm usando un equipo Ultraturrax T25 (Janke & Kunkel, Germany) ensamblado con un sistema de vacío para evitar la formación de espuma. Como paso previo a la caracterización de las dispersiones éstas se enfriaron hasta 25 °C. La formulación de la dispersión control incluía únicamente almidón-glicerol y se denominó FFD-C. Aquellas que incorporaban tensoactivos Span 40, Span 60 y Span 80 se denominaron FFD-S40, FFD-S60 y FFD-S80 respectivamente.

2.3 Caracterización de las dispersiones formadoras de films

2.3.1 DENSIDAD Y pH

Se determinó la densidad a 25°C por el método del picnómetro usando como referencia agua destilada. El pH se determinó a 25°C con un pH metro C831 (Consort, Tumahout, Belgium). Las determinaciones se realizaron por triplicado.

2.3.2 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO

El comportamiento reológico de las dispersiones se analizó por triplicado a 25°C en un reómetro rotatorio (HAAKE Rheostress 1, Thermo Electric Corporation, Karlsruhe, Germany) dotado de un sensor cilíndrico coaxial (Z34DIN Ti). Se midió el esfuerzo cortante (σ) en función del gradiente de

velocidad ($\dot{\gamma}$) desde 0 a 512 s⁻¹. Para ello se contabilizaron 5 minutos hasta alcanzar el gradiente de velocidad máximo y 5 minutos hasta descender a 0.

2.3.3 TAMAÑO DE PARTÍCULA

El tamaño y distribución de partícula de las dispersiones se determinaron por quintuplicado con un analizador de tamaño de partícula basado en la técnica de difracción láser (Malvern Mastersizer, Malvern Instruments, Worcestershire, U.K). Se determinaron los parámetros D_{4,3} y D_{3,2}, siendo el primero el tamaño medio por unidad de peso de las partículas y el segundo el tamaño medio de la superficie específica por unidad de volumen.

2.3.4 POTENCIAL- ζ

El valor del potencial- ζ para cada una de las formulaciones se determinó a 25°C usando un Zetasizer nano-Z (Malvern Instruments, Worcestershire, UK). El modelo matemático de Smoluchowsky se usó para convertir la movilidad electroforética en valores de potencial ζ . Las medidas se realizaron por triplicado.

2.3.5 TENSIÓN SUPERFICIAL

Se determinó a 25°C, mediante el método del anillo usando un tensiómetro de anillo (Mobil-Tensiometer K9, Kruss GmbH; Hamburg, Germany) y un anillo de platino-iridio de 19.09 mm de diámetro. Las determinaciones se realizaron por triplicado.

2.3.6 ÁNGULO DE CONTACTO

Para la determinación del ángulo de contacto se midió la forma de la gota (0.01 mL) después de 30 segundos de espera mediante un Video-Based Contact Angle Meter modelo OCA 20 (DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt, Germany). El análisis de imagen se llevó a cabo usando el software SCA20. Se hicieron 10 repeticiones por formulación sobre 3 polímeros sintéticos con el objetivo de evaluar la compatibilidad de las dispersiones con éstos. Los tres polímeros utilizados, suministrados por Cubil S.L. (Barcelona, España) fueron politereftalato de etileno (PET) polipropileno copolímero (PP) y poliestireno (PS).

2.4 Obtención de los films

Los films se prepararon mediante la técnica de casting pesando una cantidad de emulsión tal que contuviera 1 g de sólidos totales. Las dispersiones (recién preparadas) se vertieron sobre placas de teflón de 15 cm de diámetro situadas sobre una superficie nivelada. Los films se formaron aproximadamente en 48 h a 20°C y 45% RH. Una vez secos, los films se separaron de las placas y se acondicionaron a 25°C y 53% RH durante 1 semana para las determinaciones iniciales (tiempo inicial), y

durante 5 semanas para las determinaciones de envejecimiento del material (tiempo final). Los films sin tensoactivo (control) se corresponden con la denominación (F-C). Los films que contenían Span 40, Span 60 y Span 80 se denominaron F-S40, F-S60 y F-S80 respectivamente.

2.5 Caracterización de los films

El espesor de las películas, necesario en el estudio de las propiedades mecánicas y de barrera, se midió con un micrómetro digital electrónico (Palmer–Comecta, Spain, +/- 0.001 mm) en 4-6 posiciones aleatorias dependiendo de la prueba. Todos los análisis (a excepción de las observaciones microscópicas) se realizaron con films acondicionados durante 1 y 5 semanas a 25°C y 53% RH usando una solución sobresaturada de nitrato de magnesio-6-hidratado (Panreac Química, S.A. Castellar de Vallés, Barcelona).

2.5.1 CONTENIDO DE HUMEDAD

Los films previamente acondicionados a 53% RH fueron secados a 60°C durante 24h en una estufa de convección natural y llevados posteriormente a un desecador hermético con pentóxido de fosforo (Panreac Química, S.A. Castellar de Vallés, Barcelona) ajustandolos a una humedad relativa aproximada a 0% y 25 °C durante 2 semanas. Los datos reportados representan la media de al menos 3 muestras.

2.5.1 PROPIEDADES MECÁNICAS

Las propiedades mecánicas de los films se determinaron con una prensa universal (Stable Micro Systems, TA.XT plus, Haslemere, England) de acuerdo al método estándar D882 (ASTM, 1992). Para cada formulación, se cortaron muestras rectangulares (25 mm por 100 mm). Éstas se montaron en unas pinzas para ensayos de tensión (modelo A/TG, Stable Micro Systems, Haslemere, England). La separación inicial de las pinzas y la velocidad de elongación del film fueron 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 módulo de elasticidad (EM), tensión de fractura (TS) y deformación en el punto de fractura (ϵ).

2.5.2 PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA (WVP)

La WVP de los films se determinó mediante una modificación del método gravimétrico E96-95 (ASTM, 1995) (McHugh *et al.*, 1993) para un gradiente de humedad relativa 53/100 % y una temperatura de 25 °C. Se emplearon copas de permeabilidad Payne (Elcometer SPRL, Hermelle/s Argenteau, Belgium) de 3.5 cm de diámetro. En el interior de las copas de permeabilidad se añadieron 5 mL de agua destilada. Las copas fueron introducidas en un

deseCADOR equilibrado con una disoluci3n saturada de nitrato magn3sico (humedad relativa del 53 % a 25 3C) y 3ste, a su vez, en una c3mara a una temperatura controlada de 25 3C. El estudio de la permeabilidad se realiz3 mediante controles de peso de cada copa con una balanza electr3nica (± 0.00001 g) (ME36S Sartorius, Alemania) a intervalos de 2 horas durante un periodo de tiempo de 1 d3a, siguiendo la metodolog3a descrita por Fabra *et al.*, 2008.

2.5.3 PERMEABILIDAD AL OX3GENO (OP)

Para determinar la permeabilidad al ox3geno de los films se utiliz3 un equipo Ox-Tran 1/50 (Mocon, Minneapolis, USA) a una temperatura de 25 3C y una humedad relativa del 53 %. Se consider3 el m3todo est3ndar D3985-95 (ASTM, 2002) para realizar las mediciones, realiz3ndose al menos 3 medidas por formulaci3n.

2.5.4 PROPIEDADES 3PTICAS

La transparencia de los films se determin3 a partir de los espectros de reflexi3n (400-700 nm) medidos sobre fondo blanco y fondo negro, usando un espectrocolor3metro MINOLTA, modelo CM-3600d (Minolta Co., Tokio, Jap3n). La teor3a de Kubelka-Munk de dispersi3n m3ltiple se aplic3 para obtener la transmitancia interna de los films (Ti), que se correlaciona con la transparencia de los mismos.

En relaci3n al brillo, 3ste se midi3 sobre la superficie libre de los films durante el secado considerando un 3ngulo de incidencia 60⁰, de acuerdo al m3todo est3ndar D523 (ASTM, 1999) y usando un brill3metro de superficie (Multi.Gloss 268, Minolta, Alemania). Las medidas se realizaron por quintuplicado y considerando al menos 2 films por formulaci3n para realizar las medidas. Los resultados se expresan como unidades de brillo en relaci3n a una superficie pulida de cristal negro est3ndar que tiene un valor de brillo cercano a 100.

2.5.5 PROPIEDADES ESTRUCTURALES

El an3lisis de la microestructura de los films (superficie y secci3n transversal) se realiz3 mediante un microscopio electr3nico de barrido JEOL JSM-5410 (Jap3n). Las muestras se acondicionaron una semana con P₂O₅ (Panreac Qu3mica, S.A.). A continuaci3n se cortaron fragmentos de film de 4 x 4 mm y se montaron en portas de cobre mediante cinta adhesiva de doble cara. Las muestras se recubrieron con oro y se observaron usando un voltaje de aceleraci3n de 10 kV.

2.6 An3lisis estad3stico

El an3lisis estad3stico de los datos se realiz3 mediante el an3lisis de la varianza (ANOVA) utilizando el programa Statgraphics Plus para Windows 5.1 (Manugistics Corp., Rockville, MD). Para discernir entre las medias se

utilizó el procedimiento de las menores diferencias significativa de Fisher con un nivel de confianza del 95 %.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de las dispersiones formadoras de films

3.1.1 DETERMINACIONES DE DENSIDAD Y pH

La Tabla 1 muestra los valores de densidad y pH correspondientes a las formulaciones estudiadas. Los valores de densidad no presentaron diferencias significativas ($p > 0.05$), lo que es esperable dada la pequeña cantidad de sólidos contenidos en las dispersiones. En cuanto a los valores de pH de las dispersiones si existieron diferencias significativas ($p < 0.05$) siendo FFD-S80 la que presentó un menor valor. Esto puede deberse a pequeñas diferencias en el grado de saponificación y por tanto en la concentración de ácidos libres.

TABLA 1. Valores de densidad y pH de las dispersiones formadoras de films con y sin tensoactivo. Valores medios (desviación estándar).

Formulación	Densidad (g/cm ³)	pH
FFD-C	1.0051 (0.0003) ^a	6.42 (0.01) ^a
FFD-S40	1.0054 (0.0001) ^a	6.44 (0.01) ^b
FFD-S60	1.0053 (0.0001) ^a	6.20 (0.01) ^c
FFD-S80	1.0054 (0.0001) ^a	6.06 (0.01) ^d

a-d: Diferentes superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre formulaciones ($p < 0.05$).

3.1.2 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO

Las dispersiones fueron elaboradas con almidón al 1% (w/w). Esta concentración es inferior a la concentración de gelificación crítica y por lo tanto el sensor de cilíndricos concéntricos pueden ser usados para el estudio del comportamiento reológico de las dispersiones. Todas las dispersiones se comportaron de forma similar, presentando una etapa inicial con comportamiento newtoniano y una etapa posterior en la que el comportamiento se hacía dilatante. La Tabla 2 muestra la viscosidad correspondiente a la primera etapa (tramo newtoniano) y el valor de gradiente de velocidad para el cual se producía el cambio de newtoniano a dilatante. Comportamientos no newtonianos han sido observados previamente por otros investigadores en dispersiones y pastas de almidón (Rao *et al.*, 1997; Rao y Tattiyakul, 1999; Zhong *et al.*, 2009), en las que la viscosidad variaba conforme lo hacía el gradiente de velocidad aplicado. El cambio de comportamiento a partir de un determinado esfuerzo de cizalla podría asociarse a la agregación de partículas por floculación ortocinética, causada por el incremento en la velocidad de cizalla (Peker y Helvaci, 2007).

Los agregados formados presentarían una fuerza de cohesión suficiente como para soportar el esfuerzo cortante, resultando en un comportamiento dilatante (Christianson y Bagley, 1983), aumentando el contenido de agua en su estructura y provocando el incremento de la resistencia al flujo. Adicionalmente se debe tener en cuenta que los principales factores que afectan a las propiedades reológicas de una dispersión están asociados tanto con las características de la fase dispersa como concentración, distribución, tamaño, forma y carga eléctrica de las macromoléculas (cadenas de almidón) o partículas (asociaciones de tensoactivos) y la fase continua (viscosidad, composición química, y concentración de electrolitos) (McClements, 2005; Vargas *et al.*, 2011). Los datos de la Tabla 2 indican que la presencia de tensoactivos provocó un aumento significativo ($p < 0.05$) de la viscosidad en todos los casos, siendo la dispersión FFD-S40 la que presentó mayor viscosidad (siempre considerando el tramo newtoniano) y también el mayor valor del gradiente de velocidad de cambio de comportamiento. Entre las formulaciones FFD-S60 y FFD-S80 no se observaron diferencias significativas.

3.1.3 TAMAÑO DE PARTÍCULA

La Tabla 2 muestra los valores $D_{4.3}$ (promedio en peso o volumen) y $D_{3.2}$ (promedio en número) para las formulaciones estudiadas (a excepción de la muestra control que no contiene tensoactivo). La diferencia entre ambos es una medida del grado de dispersión de tamaños en el sistema, y dada la técnica experimental utilizada para su determinación, el $D_{4.3}$ ofrece valores más confiables. La Figura 1 muestra las distribuciones de tamaño de partícula. Se observa una distribución muy similar en todos los casos, y que la mayor parte del volumen de la fase dispersa tiene tamaños inferiores a $1 \mu\text{m}$, aunque existen partículas de gran tamaño (más de $10 \mu\text{m}$) en los tres casos que contribuirán en gran medida al tamaño promedio.

TABLA 2. Comportamiento reológico y tamaño de partícula de las dispersiones formadoras de films con y sin tensoactivo. Valores medios (desviación estándar).

Formulación	Comportamiento reológico		Tamaño de partícula	
	Viscosidad (Pa.s) $\cdot 10^3$	Velocidad de cizalla (s^{-1})	$D_{4.3}$ (μm)	$D_{3.2}$ (μm)
FFD-C	1.828 (0.024) ^a	130.8 (2.2) ^a	-	-
FFD-S40	2.697 (0.023) ^b	172.7 (2.5) ^b	1.97 (0.83) ^a	0.14 (0.02) ^b
FFD-S60	2.16 (0.02) ^c	150.2 (0.2) ^c	2.13 (0.62) ^a	0.139 (0.008) ^{ab}
FFD-S80	2.178 (0.069) ^c	151.4 (2.3) ^c	1.19 (0.60) ^b	0.137 (0.006) ^a

a-c: Diferentes superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre formulaciones ($p < 0.05$).

Los valores de $D_{4.3}$ presentados en la Tabla 2 indican que el tamaño de partícula es significativamente menor ($p < 0.05$) para FFD-S80 y que entre FFD-S40 y FFD-S60 no hay diferencias significativas ($p < 0.05$) aunque el

valor de FFD-60 es ligeramente mayor. Este hecho puede deberse al estado físico del Span 80 a temperatura ambiente (líquido) en contraposición al Span 40 y el Span 60 que son sólidos. De hecho se observa una mayor proporción de partículas grandes en FFD-S60 y FFD-S40 que podrían asociarse a la formación de micelas y agregados de los tensoactivos (Villalobos *et al.*, 2005) o incluso con agregados de cadenas de los polímeros de almidón, principalmente asociaciones de cadenas de amilosa, que con mayor concentración darían lugar al gel y donde podrían participar también las moléculas de lípidos a través de la formación de complejos con la conformación helicoidal de la amilosa (Wokadala *et al.*, 2012).

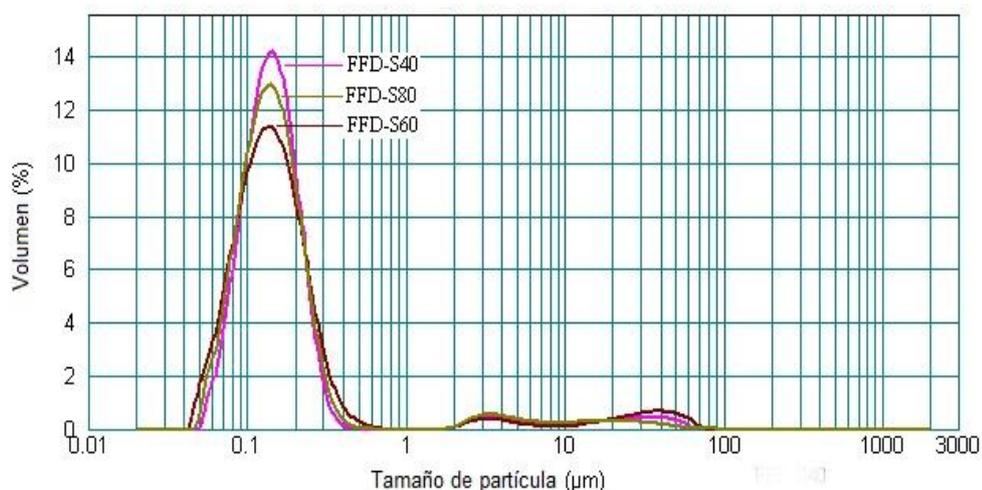


FIGURA 1. Distribución del tamaño de partícula de las dispersiones formadoras de films que incorporan tensoactivos.

3.1.4 POTENCIAL- ζ

La Tabla 3 muestra los valores de potencial- ζ correspondientes a las formulaciones estudiadas. Todas las dispersiones presentaron valores negativos, mostrando diferencias significativas ($p < 0.05$) en todos los casos. El menor valor se corresponde con FFD-S80, seguido de FFD-S60. El potencial- ζ se define como el potencial electrostático en la capa de movilidad electroforética de la partícula (Ravina y Moramarco, 1993) y se asocia con la estabilidad del sistema coloidal por fuerzas electrostáticas. Según esto, las FFD potencialmente más estables serían FFD-S80 y FFD-S60 porque en ellas serían mayores las fuerzas de repulsión entre partículas (Derjaguin y Landau, 1993; Ravina y Moramaco, 1993). Sin embargo, se debe tener en cuenta que en un sistema coloidal la estabilización molecular es el resultado de la interacción de muchos factores. En el caso de las FFD la carga de las partículas podría no ser suficiente para asegurar la estabilidad de la emulsión debido a que las dispersiones son un sistema complejo en el que el papel de las interacciones hidrocoloide-hidrocoloide e hidrocoloide-medio juega un rol de mayor peso en la estabilización. En este sentido el factor determinante en la estabilidad del sistema sería la viscosidad del mismo, que es dependiente a su vez de las interacciones almidón-agua-glicerol-

tensoactivo. De acuerdo a esto, es posible que en FFD-S80 y FFD-S60, al ser menos viscosas, se formen agregados durante el secado de los films de manera más fácil, sin que la carga de las partículas pueda contrarrestar las fuerzas de agregación.

Los valores obtenidos para el potencial- ζ en las dispersiones que incorporan tensoactivos se correlaciona con los valores de pH de las mismas. En este sentido, cuanto menor es el valor de pH de la dispersión mayor es el potencial (negativo). Esta relación entre los parámetros puede explicarse en base a los resultados de otros investigadores (Ho y Ahmad, 1999; Hsu y Nacu, 2003) que han sugerido que a pH cercanos a 7 los tensoactivos no iónicos pueden captar iones OH^- de medio acuoso aumentando su carga negativa y provocando a la vez el aumento de la concentración de iones H_3O^+ en el medio acuoso, lo que causa la disminución de pH de la dispersión. Un mayor grado de saponificación también llevaría a un mayor número de carboxilos disociados con la consiguiente mayor carga negativa superficial y un menor pH. En cualquier caso, los valores reflejan una mayor carga superficial en las asociaciones lipídicas que en las cadenas de almidón.

3.1.5 TENSIÓN SUPERFICIAL

La Tabla 3 muestra los valores de tensión superficial correspondientes a las dispersiones formadoras de films.

TABLA 3. Potencial- ζ y tensión superficial de las dispersiones formadoras de films con y sin tensoactivo. Valores medios (desviación estándar).

Formulación	Potencial- ζ (mV)	Tensión superficial (mN/m)
FFD-C	-3.63 (0.82) ^a	69.2 (0.8) ^a
FFD-S40	-15.2 (2.2) ^b	43.8 (0.5) ^b
FFD-S60	-26.86 (1.53) ^c	47.6 (1.2) ^c
FFD-S80	-29.32 (1.38) ^d	41.9 (0.5) ^d

a-d: Diferentes superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre formulaciones ($p < 0.05$).

Se observaron diferencias significativas ($p < 0.05$) entre todas las formulaciones estudiadas. La dispersión control no difiere en gran medida del valor correspondiente al agua pura, cuya tensión superficial es 72 mN/m a 25°C (Walstra, 2003). La presencia de tensoactivos, como es esperable, reduce la tensión superficial de las dispersiones a valores inferiores a 47.6 mN/m a 25°C. La reducción de la tensión superficial en las dispersiones formadoras de films es interesante desde el punto de vista de la aplicación, ya que en estas circunstancias se favorecería el recubrimiento del producto (Fernández *et al.*, 2006). El descenso en la tensión superficial fue diferente con cada tensoactivo lo cual está relacionado con la diferente adsorción superficial en cada caso, dependiendo también de sus interacciones con los diferentes componentes de la fase acuosa (Fabra *et al.*, 2009).

3.1.6 ÁNGULO DE CONTACTO

La Figura 2 presenta los valores obtenidos para el ángulo de contacto de las diferentes FFD sobre la superficie de diferentes polímeros sintéticos. Valores de ángulo de contacto superiores a 90° indican que la humectabilidad espontánea de la superficie polimérica no se produjo, mientras que valores inferiores indican que si existe humectabilidad de la superficie y por tanto una mayor extensibilidad de la dispersión sobre polímero. Los resultados mostraron que el polipropileno copolímero (PP) fue el polímero menos compatible con las dispersiones estudiadas, dando valores de ángulo de contacto mayores. El politereftalato de etileno (PET) presentó ángulos de contacto menores siendo por tanto el polímero con más posibilidades para hacer extensiones de las DFF en aras a obtener films laminados. No obstante, en este caso es donde se observaron valores más dependientes de la formulación empleada, siendo remarcable el hecho de que la formulación sin tensoactivo fue la que presentó mayor extensibilidad a pesar de su mayor tensión superficial. De forma general, los valores de ángulo de contacto para cada polímero presentaron diferencias significativas ($p < 0.05$) solo entre algunas formulaciones.

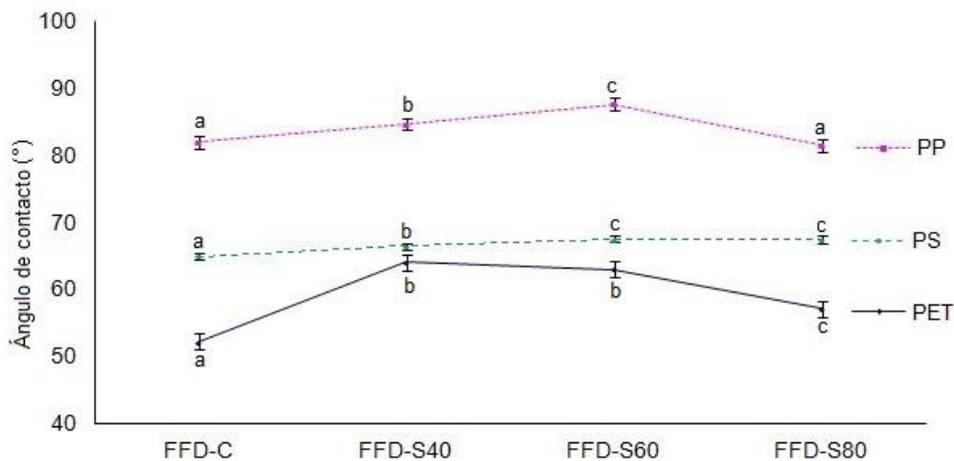


FIGURA 2. Valores medios e intervalos LSD de ángulo de contacto medido tras 30 s. para cada una de las dispersiones.

3.2 Caracterización de películas

3.2.1 PROPIEDADES MECÁNICAS

En la Tabla 4 se muestran los valores de los parámetros que permiten describir las propiedades mecánicas de películas a base de almidón a 25°C y 53% HR, módulo de elasticidad (EM), tensión de fractura (TS) y elongación en la fractura (ϵ) para los films a tiempo inicial (1 semana de almacenamiento) y final (5 semanas de almacenamiento). En este sentido, se estudió tanto el efecto de la adición de diferentes tensoactivos como del tiempo de almacenamiento. En las películas almacenadas 1 semana la adición de tensoactivos provocó la disminución de EM, TS y ϵ . La

disminución de los valores de los distintos parámetros es atribuible a que la adición de moléculas diferentes al almidón produce discontinuidades en la matriz polimérica reduciendo la cohesión del film y la resistencia del mismo, como han observado Jiménez *et al.* (2012). Rodríguez, *et al.* (2006) también observaron que la adición de tensoactivos en presencia de glicerol causó una importante reducción de la tensión de fractura y en la elongación respecto de aquellas formulaciones que no contienen tensoactivos. En el caso de F-S80 se observa que los valores de TS y EM son significativamente mayores ($p < 0.05$) en comparación con los otros films con tensoactivos mientras que las películas F-S40 y F-S60 no presentan diferencias significativas ($p < 0.05$) en sus valores de EM y TS pero si en ϵ , siendo más extensibles los que contenían Span 40.

En cuanto al tiempo de almacenamiento, se observa que en todas las formulaciones, a excepción de F-S80, se incrementa la dureza del film (mayores valores del módulo de elasticidad, EM) lo cual es atribuible a la recristalización del almidón con el tiempo, aunque no se produce variación significativa de la tensión de fractura ($p > 0.05$). Las películas F-S40 y F-S60 presentan un incremento significativo ($p < 0.05$) de EM y una disminución significativa ($p < 0.05$) de ϵ , lo que sugiere también que se dan fenómenos de cristalización, bien del almidón o de los tensoactivos en el seno de la matriz polimérica. Jiménez *et al.* (2012) observaron que la adición de ácidos grasos promueve la recristalización del almidón con el tiempo, debido a la formación de complejos con las cadenas de amilosa y la cristalización de los propios ácidos grasos.

TABLA 4. Propiedades mecánicas de los films con y sin tensoactivos a tiempo inicial (1 semana acondicionamiento) y final (5 semanas acondicionamiento). Valores medios (desviación estándar).

Formulación	EM (MPa)		TS (MPa)		ϵ (%)	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
F-C	2115 (236) ^{c1}	2494 (148) ^{b2}	24.3 (4.6) ^{c1}	28.3 (2.9) ^{b1}	2.5 (0.5) ^{b1}	2.3 (0.7) ^{b1}
F-S40	991 (145) ^{a1}	1454 (231) ^{a2}	10.5 (1.8) ^{ab1}	10.2 (2.3) ^{a1}	2.2 (0.7) ^{b1}	0.8 (0.2) ^{a2}
F-S60	963 (244) ^{a1}	1347 (151) ^{a2}	8.4 (1.2) ^{a1}	9.8 (1.8) ^{a1}	1.3 (0.5) ^{a1}	0.9 (0.2) ^{a2}
F-S80	1388 (235) ^{b1}	1447 (104) ^{a1}	11.5 (1.9) ^{b1}	11.8 (1.3) ^{a1}	1.2 (0.3) ^{a1}	1.0 (0.2) ^{a1}

a-c: Diferentes superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre formulaciones ($p < 0.05$).

1-2: Diferentes superíndices dentro de la misma línea indican diferencias significativas entre formulaciones ($p < 0.05$).

3.2.2 PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES

En la Figura 3 se muestran las micrografías correspondientes a los films estudiados. En la parte izquierda de la figura aparecen las micrografías correspondientes a la superficie de los films y en la parte derecha las referentes a la sección transversal de los mismos obtenida tras su fractura con nitrógeno líquido.

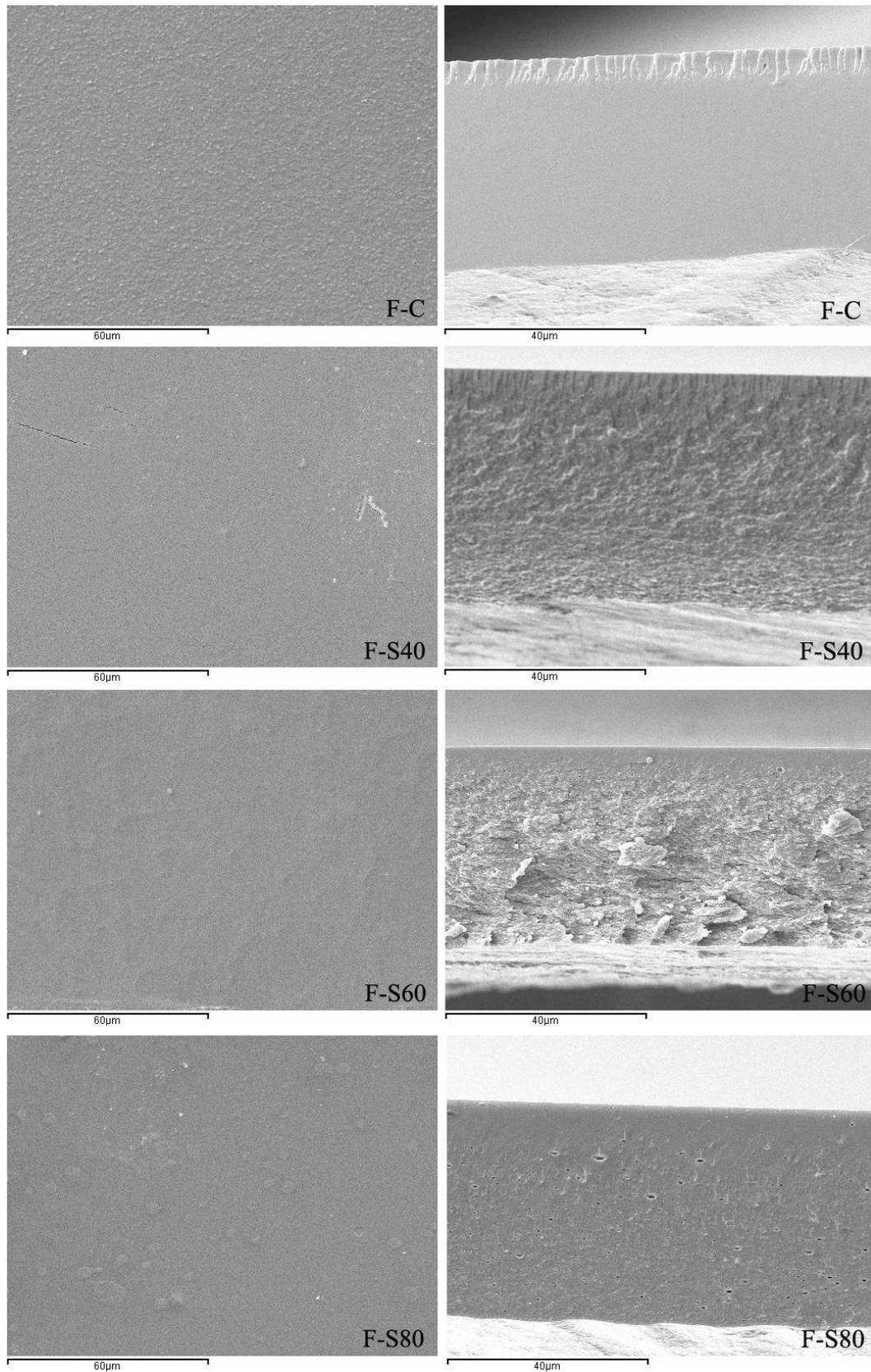


FIGURA 3. Micrografías por SEM superficiales (izquierda) y transversales (derecha) del film control y los films que incorporan tensoactivos.

En relación a la formulación control puede observarse una superficie y una sección homogénea, coherente con la formación de una matriz compacta. La adición de tensoactivos dio lugar a films también bastante homogéneos pero la con una sección transversal más rugosa producto de una rotura menos limpia. Esto revela la falta de cohesión de la matriz donde parece observarse una estructura laminar con menos fuerza de unión entre las cadenas de polímero. En los films con sorbitan-monooleato (F-S80) puede observarse micro-gotas de Span 80 en la sección transversal, lo cual sugiere la falta de integración total del lípido en la matriz, formando una fase dispersa de gotas consecuencia de su estado físico a temperatura ambiente. Las gotas de lípido aparecen también en la superficie del film, incluso de mayor tamaño por los fenómenos de coalescencia y cremado ocurridos en la etapa de secado del mismo. Zhong y Li (2011) observan también la migración de tensoactivos a la superficie de los films de almidón de kudzu. Con los otros lípidos no se observa tan claramente la acción de estos fenómenos.

La incorporación de tensoactivos a la matriz podría interferir en la interacción y entrecruzamiento de las cadenas poliméricas de almidón dando como resultado secciones transversales menos homogéneas que el control, tal como describen Chen *et al.* (2009) en su trabajo sobre incorporación de ésteres de sacarosa a una matriz a base de almidón de yuca. La rugosidad observada en los films F-S60 y F-S40 y las microgotas de F-S80 serían producto de la reordenación de las moléculas y de la formación de agregados y micelas durante el secado de los films, lo que estaría relacionado con la viscosidad de las dispersiones formadoras de films y el balance hidrófilo-lipófilo de los tensoactivos (Villalobos *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2009).

Como se ha dicho, los tensoactivos Span 40 y Span 60 dan lugar a matrices mas homogéneas, no observándose separación de fases en los films, lo que confirmaría la existencia de interacciones entre las cadenas hidrocarbonadas hidrófobas del palmitato y del estearato con las cadenas de amilosa, tal y como se ha comentado anteriormente. La existencia de interacciones a través de la formación de complejos, en los que la conformación helicoidal de las cadenas de amilosa atrapa a las cadenas hidrocarbonadas de los ácidos grasos (que forman parte también de los tensoactivos utilizados en el presente estudio), ha sido descrita previamente por otros autores (Biliaderis y Seneviratne, 1990a, 1990b; Singh *et al.*, 2002).

3.2.3 PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA (WVP)

En la Tabla 5 se muestran los valores de humedad de equilibrio de los films con 53% de humedad relativa y la WVP a 25°C y a un gradiente de humedad relativa de 53-100%. Es destacable el descenso en el contenido en agua de los films por la incorporación de tensoactivos, que incluso expresada en base libre de lípido (4.3, 4.9 y 5.4, respectivamente para los films con Span 40, Span 60 y Span 80) es muy inferior a la del control. Esto sugiere que el empaquetamiento de las cadenas poliméricas ha cambiado considerablemente con la adición de los lípidos reduciéndose notablemente

su capacidad de hidratación. Esto afectará a las propiedades de transporte, sobre todo de moléculas de agua que difunden principalmente a través de las capas de hidratación del polímero. La permeabilidad al vapor de agua, como en el resto de propiedades se evaluó en los films recién equilibrados y después de 5 semanas de almacenamiento en las condiciones de equilibrio. A tiempo inicial, la adición de Span 40 redujo de forma significativa ($p < 0.05$) la permeabilidad al vapor de agua en comparación con el control, a diferencia del Span 80 que la aumentó. El incremento en la eficiencia de la barrera al vapor de agua a partir de la adición de tensoactivos se ha observado en otros estudios en diferentes matrices de hidrocoloides y con diferentes surfactantes como en almidón de tapioca con esteres de sacarosa (Chen *et al.*, 2009), en hidroxipropil metilcelulosa con Span 60 y esteres de sacarosa (Villalobos *et al.*, 2006; Villalobos-Carvajal *et al.*, 2009) y en películas a base de almidón de kudzu y ácido ascórbico usando Tween 20 (Zhong y Li, 2011). Este incremento la barrera al vapor de agua puede asociarse a la interrupción de la matriz amilácea por el lípido y a la reducción de su nivel de hidratación, lo que incrementa la tortuosidad de la matriz al paso de las moléculas de agua (Chen *et al.*, 2009) a la vez que la fase lipídica sólida supone una fuerte barrera dado su carácter hidrofóbico y su estado sólido con una movilidad molecular muy reducida. Resultados similares han sido reportados en matrices de hidroxipropilmetilcelulosa (Villalobos *et al.*, 2005; Villalobos *et al.*, 2006).

En el caso del Span 80, en estado líquido a temperatura ambiente no supone una reducción tan drástica de la difusión molecular y su efecto reductor de la compacidad de la matriz facilita el paso de las moléculas de agua, aumentando la permeabilidad respecto al control (Gontard *et al.*, 1993; Arvanitoyannis y Biliaderis, 1998; Rodríguez *et al.*, 2006).

En cuanto al efecto del tiempo de almacenamiento se puede observar que no hay diferencias significativas ($p < 0.05$) entre las películas almacenadas por 1 semana y 5 semanas excepto para F-S80 que presenta un incremento significativo ($p < 0.05$), en los valores de WVP. Este fenómeno podría explicarse por la migración progresiva de las microgotas de Span 80 a la superficie del film dejando en la matriz menos zonas hidrofóbicas que frenen la transferencia de agua.

3.2.4 PERMEABILIDAD AL OXÍGENO (OP)

En la Tabla 5 se muestran los valores de permeabilidad al oxígeno obtenidos para los films a una temperatura de 25 °C y una humedad relativa de 53% HR, a tiempo inicial y final. Puede observarse que la adición de tensoactivos incrementa de forma significativa ($p < 0.05$) la permeabilidad al oxígeno, como suele ocurrir cuando se adicionan componentes hidrofóbicos, ya que este tipo de sustancias son más permeables a los gases por su mayor afinidad química que incrementa su solubilidad (Park *et al.*, 1996; Miller y Krochta, 1997). La permeabilidad al oxígeno no varió con el tiempo de almacenamiento, salvo en el caso del film control, donde disminuye significativamente ($p < 0.05$), lo que podría explicarse por el incremento en la

cristalinidad del film, de acuerdo con trabajos previos (Roth y Mehlretter, 1967; Donhowe y Fennema, 1993).

TABLA 5. Contenido de humedad (x_w : g agua/ g film seco), permeabilidad al vapor de agua y permeabilidad al oxígeno de los films de almidón con y sin tensoactivo a tiempo inicial y final. Valores medios (desviación estándar).

Formulación	x_w	WVP (g·mm·kPa ⁻¹ ·h ⁻¹ ·m ⁻²)		OP · 10 ¹³ (cm ³ ·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	
		Inicial	Final	Inicial	Final
F-C	0.07 (0.005) ^a	4.42 (0.62) ^{b1}	5.37 (0.07) ^{b1}	0.65 (0.02) ^{a1}	0.46 (0.02) ^{a2}
F-S40	0.038 (0.001) ^b	3.13 (0.52) ^{a1}	3.48 (0.33) ^{a1}	1.59 (0.01) ^{b1}	1.55 (0.02) ^{c1}
F-S60	0.044 (0.003) ^{bc}	3.99 (0.33) ^{b1}	3.69 (0.24) ^{a1}	1.38 (0.23) ^{b1}	1.39 (0.14) ^{bc1}
F-S80	0.048 (0.001) ^c	5.37 (0.24) ^{c1}	6.17 (0.15) ^{c2}	1.09 (0.14) ^{ab1}	1.29 (0.03) ^{b1}

a-c: Diferentes superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre formulaciones ($p < 0.05$).

1-2: Diferentes superíndices dentro de la misma línea indican diferencias significativas entre formulaciones ($p < 0.05$).

3.2.5 PROPIEDADES ÓPTICAS

En la Tabla 6 se muestran los valores de brillo correspondientes a un ángulo de incidencia de 60° y la transmitancia interna a 450nm para los films estudiados.

TABLA 6. Valores de brillo medidos a 60° y transmitancia interna a 450nm de los film control y los films que incorporan tensoactivos. Valores medios (desviación estándar).

Formulación	Brillo 60°		Transmitancia interna a 450 nm	
	Inicial	Final	Inicial	Final
F-C	23 (5) ^{ab1}	18 (4) ^{a1}	85.61 (0.22) ^{a1}	83.13 (0.18) ^{a2}
F-S40	21 (2) ^{ab1}	20 (6) ^{a1}	84.94 (0.24) ^{b1}	84.91 (0.16) ^{b1}
F-S60	29 (8) ^{b1}	22 (5) ^{a1}	83.60 (0.14) ^{c1}	84.69 (0.12) ^{b2}
F-S80	17 (5) ^{a1}	35 (6) ^{b2}	82.53 (0,12) ^{d1}	82.52 (0.06) ^{c1}

a-c: Diferentes superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre formulaciones ($p < 0.05$).

1-2: Diferentes superíndices dentro de la misma línea indican diferencias significativas entre formulaciones ($p < 0.05$).

De forma global los valores obtenidos para brillo son inferiores a 35 unidades por lo que pueden considerarse películas de poco brillo (Trezza y Krochta, 2000; Villalobos *et al.*, 2005). Se puede observar que la adición de tensoactivos no tiene un efecto significativo ($p > 0.05$) sobre el brillo en comparación con el control; excepto el Span 80 que da lugar a un brillo ligeramente menor al principio, pero que aumenta significativamente con el tiempo de almacenamiento, lo cual no ocurrió en el resto de los casos. El incremento del brillo en F-S80 durante el tiempo de almacenamiento puede

atribuirse al efecto previamente mencionado de la migración progresiva de las microgotas del lípido hacia la superficie del film, actuando de fluido de relleno de la micro-rugosidad superficial y aumentando por tanto el brillo. Algunos autores han reportado que el brillo y la transparencia son afectados por la heterogeneidad superficial e interna de los films (Villalobos *et al.*, 2005; Jiménez *et al.*, 2012), siendo mas brillantes las películas con las superficies más homogéneas y más transparentes las películas con estructura interior mas homogénea.

En la Figura 4 se presentan las curvas de distribución espectral del parámetro Ti para el film control y los films con tensoactivos a los distintos tiempos de almacenamiento.

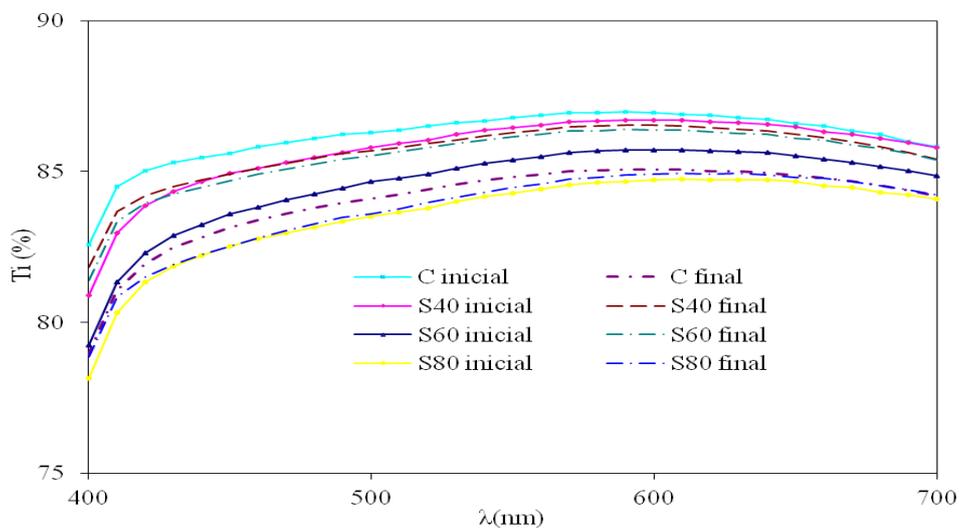


FIGURA 4. Curvas de distribución espectral del parámetro Ti para los films a tiempo inicial y final.

Valores elevados de transmitancia interna (Ti) se relacionan con una mayor homogeneidad del film y por tanto se corresponden con films más transparentes, mientras que valores menores en éstos se relacionan con una mayor heterogeneidad en el film y por tanto con una mayor opacidad. La adición de tensoactivos produjo, en general, una disminución de la transparencia como consecuencia de la formación de una estructura más anisotrópica donde la dispersión de luz es mayor, de acuerdo al estudio de Jiménez *et al.* (2012) en films a base de almidón de maíz y ácidos grasos. Los films F-S80 presentan menor Ti que el resto de formulaciones ($p > 0.05$), siendo por tanto más opacos, tanto a tiempo inicial como a tiempo final, de acuerdo a los trabajos de otros investigadores (Fabra *et al.*, 2009; Jiménez *et al.*, 2010; Jiménez *et al.*, 2012). También se aprecia que los valores de Ti de las películas F-S40 y F-S60 tienen valores intermedios en toda la curva de distribución espectral, sugiriendo películas menos homogéneas que la formulación control y a su vez más homogéneas que F-S80 lo que se puede correlacionar con las observaciones de microscopía electrónica de barrido,

donde en los films con Span 80 puede observarse claramente la separación de fases del lípido en forma de microgotas.

4. CONCLUSIONES

La adición de tensoactivos (Span 40, Span 60 y Span 80) en films de almidón de maíz-glicerol tuvo efectos negativos en las propiedades mecánicas de los films que adquieren menor extensibilidad y menor resistencia mecánica. Esto se atribuye a los cambios estructurales inducidos en la matriz de almidón sugiriendo peor empaquetamiento de las cadenas poliméricas, interrumpido por la presencia del lípido y con una reducción importante del nivel de hidratación. No obstante, la incorporación de lípidos incremento el efecto barrera al vapor de agua de los films, excepto con el Span 80, aunque no fue así con la permeabilidad al oxígeno. No hubo efectos notables sobre el brillo, aunque con Span 80 este aumenta con el almacenamiento lo que se asocia a la migración progresiva de las microgotas a la superficie del film. Los films con lípidos fueron también ligeramente más opacos, principalmente con Span 80, cuya dispersión en la matriz se refleja en el análisis estructural. Aunque los lípidos podrían inhibir la recristalización del almidón mediante la formación de complejos con la amilosa, del análisis realizado, se deduce que el empaquetamiento molecular de estos y el exceso de lípido en la matriz no tienen un efecto positivo en la resistencia del film ni en sus propiedades barrera al oxígeno.

5. REFERENCIAS

- Arvanitoyannis, I., y Biliaderis, C. G. (1998). Physical properties of polyol-plasticized edible films made from sodium caseinate and soluble starch blends. *Food Chemistry*, 62(3), 333–342.
- ASTM. (1995). Standard test methods for water vapor transmission of materials. Standards Designations: E96-95. In Annual book of ASTM standards. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials., 406–413
- ASTM. (1992). Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Standard D882-91. ASTM, annual book of ASTM. Philadelphia: ASTM. 162–170.
- ASTM. (1999). Standard test method for specular gloss. Standard designation: D523. In ASTM, annual book of ASTM, 06.01. Philadelphia: ASTM.
- ASTM. (2002). Standard test method for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor (D 3985-95). In Annual book of ASTM standards. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials., pp. 472–477.
- Averous, L., y Boquillon, N. (2004). Biocomposites based on plasticized starch: Thermal and mechanical behaviours, *Carbohydrate Polymers*, 56, 111–122.
- Biliaderis, C. G., y Seneviratne, H. D. (1990a). Solute effects on the thermal stability of glycerol monostearateamylose complex superstructures. *Carbohydrate Research*, 208, 199-213.
- Biliaderis, C. G., y Seneviratne, H. D. (1990b). On the super-molecular structure and metastability of glycerol monostearateamylose complex. *Carbohydrate Polymers*, 13(2), 185-206.
- Chen, C.-H., Kuo, W.-S., y Lai, L.-S. (2009). Effect of surfactants on water barrier and physical properties of tapioca starch/decolorized hsian-tsao leaf gum films. *Food Hydrocolloids*, 23, 714–721.

- Christianson, D. D., y Bagley, E. B. (1983). Apparent viscosity of dispersions of swollen cornstarch granules. *Cereal Chemistry*, 60 (2), 116–121.
- Derjaguin, B., y Landau, L. (1993). Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Progress in Surface Science*, 43, 30-59.
- Donhowe, LG. y Fennema, O. (1993). The effects of solution composition and drying temperature on crystallinity, permeability and mechanical properties of methylcellulose films. *Journal of Food Processing and Preservation.*, 17 (4), 231-246.
- Fabra, M.J., Talens, P., y Chiralt, A. (2008). Tensile properties and water vapour permeability of sodium caseinate films containing oleic acid-beeswax mixtures. *Journal of Food Engineering*, 85, 393-400.
- Fabra, M. J., Jiménez, A., Atarés, L., Talens, P., y Chiralt, A. (2009). Effect of fatty acids and beeswax addition on properties of sodium caseinate dispersions and films. *Biomacromolecules*, 10, 1500-1507.
- Fernández, L., Díaz de Apodaca, E., Cebrián, M., Villarán, M.C. y Maté, J. I (2006). Effect of the unsaturation degree and concentration of fatty acids on the properties of WPI-based edible films. *European Food Research and Technology*, 224 (4), 415-420.
- García M., Martino, M., y Zaritzky, N. (2000). Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings. *Food Chemistry and Toxicology*, 65 (6), 941-946.
- Ghebremeskel, A. N., Vemavarapu, C., y Lodaya, M. (2007). Use of surfactants as plasticizers in preparing solid dispersions of poorly soluble API: Selection of polymer–surfactant combinations using solubility parameters and testing the processability. *International Journal of Pharmaceutics*, 328, 119–129.
- Gontard, N., Guilbert, S., y Cuq, J. L. (1993). Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *Journal of Food Science*, 58 (1), 206–211.
- Greener, I., y Fennema, O. 1993. The effects of plasticizers on crystallinity, permeability, and mechanical properties of methylcellulose films. *Journal of Food Processing and Preservation.*, 17 (4), 247-257.
- Ho, C.C., y Ahmad, K. (1999). Electrokinetic Behavior of Palm Oil Emulsions in Dilute Electrolyte Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 216, 25–33.
- Hsu, J. P., y Nacu, A. (2003). Behavior of soybean oil-in-water emulsion stabilized by nonionic surfactant. *Journal of Colloid and Interface Science*, 259, 374–381.
- Jiménez, A.; Fabra, M. J., Talens, P., y Chiralt, A. (2010). Effect of lipid self-association on the microstructure and physical properties of hydroxypropyl-methylcellulose edible films containing fatty acids. *Carbohydrate Polymers*, 82, 585–593.
- Jiménez, A., Fabra, M. J., Talens, P., y 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.
- Jovanovich, G., y Añón, M. (1999). Amylose–lipid complex dissociation. A study of the kinetic parameters. *Biopolymers*, 49 (1), 81–89.
- Ma, X., Chang, P., Yu, J., y Stumborg, M. (2009). Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites, *Carbohydrate Polymers.*, 75 (1), 1–8.
- McClements, D. J. (2005). Food emulsions: principles, practices, and techniques. Fla.: CRC Press, Boca Raton.
- McHugh, T. H., Avena-Bustillos, R., y Krochta, J. M. (1993). Hydrophobic edible films: Modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. *Journal of Food Science*, 58(4), 899–903.
- Miller, K.S., y Krochta, J.M. (1997). Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review. *Trends in Food Science and Technology*, 81, 228-237.
- Mondragón, M., Arroyo, K., y Romero-García, J. (2008). Biocomposites of thermoplastic starch with surfactant. *Carbohydrate Polymers*, 74, 201–208.
- Park, J.W., Testin, R.F., Vergano, P.J., Park, H.J., y Weller, C.L. (1996). Fatty acid distribution and its effect on oxygen permeability in laminated edible films. *Journal of Food Science*, 61 (2), 401-406.
- Peker, S.M., y Helvacı, S.S. (2007). Solid-liquid two phase flow. Chapter 3, Concentrated Suspensions. Elsevier.

- Rao, M.A., Okecbukwu, P. E., Da Silva, P.M.S., y Oliveira, J.C. (1997). Rheological behavior of heated starch dispersions in excess water: role of starch granulates. *Carbohydrate Polymers*, 33, 273-283.
- Rao, M. A., y Tattiyakul, J. (1999). Granulate size and rheological behavior of heated tapioca starch dispersions. *Carbohydrate Polymers*, 38, 123-132.
- Ravina, L., y Moramarco, N. (1993). Everything you want to know about coagulation & flocculation. Zeta-meter, Inc., Virginia.
- Rodríguez, M., Osés, J., Ziani, K., y Maté, J. I. (2006). Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. *Food Research International*, 39, 840–846.
- Rosen, S.L. (1993). Fundamental principles of polymeric materials: 2nd edition; Wiley Interscience, New York.
- Roth, W.B., y Mehlretter, C.L. (1967). Some properties of hydroxypropylated amylo maize starch films. *Food Technology*, 21, 72-74.
- Shah, P., Bandopadhyay, S., y Bellare, J. (1995). Environmentally degradable starch filled low density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 47 (2), 165–173.
- Singh, J., Singh, N., y Saxena, S.K. (2002). Effect of fatty acids on the rheological properties of corn and potato starch. *Journal of Food Engineering*, 52 (1), 9-16.
- Trezza, T. A., y Krochta, J. M. (2000). The gloss of edible coatings as affected by surfactants, lipids, relative humidity, and time. *Journal of Food Science*, 65(4), 658–662.
- Vargas, M., Perdonés, A., Chiralt, A., Cháfer, M., y González-Martínez, C. (2011). Effect of homogenization conditions on physicochemical properties of chitosan-based film-forming dispersions and films. *Food Hydrocolloids*, 25, 1158-1164.
- Vieira, M., Altenhofen, M., Oliveira L., y Masumi, M. (2011). Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal*, 47, 254–263.
- Villalobos, R., Chanona, J., Hernández, P., Gutiérrez, G., y Chiralt, A. (2005). Gloss and transparency of hydroxypropyl methylcellulose films containing surfactants as affected by their microstructure. *Food Hydrocolloids*, 19, 53–61.
- Villalobos, R., Hernández-Muñoz, P., y Chiralt, A. (2006). Effect of surfactants on water sorption and barrier properties of hydroxypropyl methylcellulose films. *Food Hydrocolloids*, 20, 502–509.
- Villalobos-Carvajal, R., Hernández-Muñoz, P., Albors, A., y Chiralt, A. (2009). Barrier and optical properties of edible hydroxypropyl methylcellulose coatings containing surfactants applied to fresh cut carrot slices. *Food Hydrocolloids*, 23, 526–535.
- Walstra, P. 2003. Physical Chemistry of Foods. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Wokadala, O. C., Ray, S. S. y Emmambux, M. N. (2012). Occurrence of amylose–lipid complexes in teff and maize starch biphasic pastes. *Carbohydrate Polymers*, 90, 616–622.
- Zhong, F., Li, Y., Ibañes, A. M., Oh, M. H., McKenzie, K.S., y Shoemaker, C. (2009). The effect of rice variety and starch isolation method on the pasting and rheological properties of rice starch pastes. *Food Hydrocolloids*, 23, 406–414.
- Zhong, Y., y Li, Y. (2011). Effects of surfactants on the functional and structural properties of kudzu (*Pueraria lobata*) starch/ascorbic acid films. *Carbohydrate Polymers*, 85, 622–628.
- Ziani K., Osés, J., Coma, V., y Maté, J. I. (2008). Effect of the presence of glycerol and Tween 20 on the chemical and physical properties of films based on chitosan with different degree of deacetylation. *LWT - Food Science and Technology*, 41, 2159-2165.