



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA

**MEJORAS DE LAS PROPIEDADES DE FILMS
BIODEGRADABLES A PARTIR DE ALMIDÓN
POR MEZCLA CON POLICAPROLACTONA
(PCL)**

Máster en Ciencia e Ingeniería de los Alimentos

Jessica Contreras Guillén

Rodrigo Ortega Toro

Pau Talens Oliag

Amparo Chiralt Boix

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

Septiembre, 2013.

MEJORAS DE LAS PROPIEDADES DE FILMS BIODEGRADABLES A PARTIR DE ALMIDÓN POR MEZCLA CON POLICAPROLACTONA (PCL)



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA

Jessica Contreras Guillén, Rodrigo Ortega Toro, Pau Talens Oliag, Amparo Chiralt Boix

RESUMEN

Se elaboraron films comestibles a base de almidón de maíz y policaprolactona (PCL) mediante la técnica de moldeo por compresión con el objetivo de estudiar las propiedades ópticas, barrera, mecánicas, y estructurales, teniendo en cuenta los cambios durante el tiempo de almacenamiento, para su posterior aplicación en el envasado de alimentos. Se analizaron 6 formulaciones de almidón (S100), PCL y mezclas de ambos polímeros con diferentes proporciones almidón:PCL (S80, S60, S40, S20). La incorporación de PCL y el tiempo de almacenamiento provocaron cambios en las propiedades macro, micro y nanoestructurales. Se observó un incremento del módulo de elasticidad, extensibilidad de las películas, y se redujo el contenido de humedad, la solubilidad en agua y la permeabilidad al vapor de agua, a la vez que se incrementó la permeabilidad al oxígeno al aumentar la proporción de PCL en los films debido a su carácter hidrófobo. Los datos de microestructura y calorimetría revelaron inmiscibilidad entre los dos polímeros.

PALABRAS CLAVES: Film biodegradable, almidón de maíz, policaprolactona, glicerol, biopolímeros, propiedades físicas.

RESUM

Es van elaborar films comestibles a base de midó de dacsa i policaprolactona (PCL) per mitjà de la tècnica de modele per compressió amb l'objectiu d'estudiar les propietats òptiques, barrera, mecàniques, i estructurals, tenint en compte els canvis durant el temps d'emmagatzemament, per a la seua posterior aplicació en l'envasament d'aliments. Es van analitzar 6 formulacions de midó (S100), PCL i mescles d'ambdós polímers amb diferents proporcions almidón:PCL (S80, S60, S40, S20). La incorporació de PCL i el temps d'emmagatzemament van provocar canvis en les propietats macro, micro i nanoestructurales. Es va observar un increment del mòdul d'elasticitat, extensibilitat de les películes, i es va reduir el contingut d'humitat, la solubilitat en aigua i la permeabilitat al vapor d'aigua, al mateix temps que es va incrementar la permeabilitat a l'oxigen a l'augmentar la proporció de PCL en els films degut al seu caràcter hidròfob.

Les dades de microestructura i calorimetria van revelar immiscibilitat entre els dos polímers.

PARAULES CLAU: film biodegradable, midó de dacs, policaprolactona, glicerol, biopolímers, propietats físiques.

ABSTRACT

Corn starch and polycaprolactone (PCL) edible films were elaborated by compression molding technique to studying the optical properties, barrier, mechanical and structural changes during the storage time for subsequent application in food packaging. Were analyzed 6 formulations starch (S100), PCL and mixtures of the two polymers with different proportions starch: PCL (S80, S60, S40, S20). PCL's incorporation and storage time made changes in properties macro, micro and nanoestructurales. It's observed an increase of modulus of elasticity, extensibility of the films, and reduced moisture content, the water solubility and permeability water vapor, as well as increased oxygen permeability by increasing the percentage of PCL in the film due to it's hydrophobic character. Data calorimetry revealed microstructure and immiscibility between the two polymers.

KEY WORDS: Biodegradable films, corn starch, polycaprolactone, glycerol, physical properties.

INTRODUCCIÓN

Los polímeros se han usado en numerosas actividades industriales y domésticas debido a la diversidad de sus aplicaciones en la agricultura, alimentación, envasado, equipos médicos, materiales de construcción, productos de consumo, entre otros; siendo los polímeros derivados del petróleo los más usados. Sin embargo, por el difícil manejo de sus residuos y los elevados costes que generan, ocasionan un alto impacto medioambiental (Luckachan *et al.*, 2011).

Con el paso de los años, el problema de la biodegradabilidad se torna más importante y se han llevado a cabo investigaciones sobre cómo sustituir, al menos parcialmente, los polímeros sintéticos pensando en diversos factores como la protección del medioambiente y el uso sostenible de los recursos naturales. Entre otras cosas, se ha considerado la sustitución parcial de los plásticos derivados del petróleo por polímeros naturales como son los polisacáridos (Luckachan *et al.*, 2011). Entre los polisacáridos más importantes se encuentra el almidón debido a que existe en la naturaleza abundantemente y además, es uno de los más destacados en el desarrollo de films biodegradables por ser un recurso económico, renovable y capaz de desarrollar una matriz continua (Lourdin *et al.*, 1995). Pese a esto, presenta desventajas, como su fuerte carácter hidrófilo y pobres propiedades mecánicas en comparación con polímeros sintéticos

convencionales (Ghanbarzadeh *et al.*, 2011). Por consiguiente, los films producidos a partir de almidón puro son frágiles, difíciles de manejar y poseen carácter higroscópico (Jiménez *et al.*, 2012; Luckachan *et al.*, 2011). Como consecuencia, se han venido estudiando modificaciones químicas y el uso de un segundo biopolímero en el material compuesto a base de almidón como estrategias para reducir la gran sensibilidad al agua y aumentar su resistencia. (Ghanbarzadeh *et al.*, 2011; Luckachan *et al.*, 2011).

Algunos estudios realizados han demostrado que las modificaciones químicas podrían mejorar las propiedades de los films como en el caso del almidón acetilado y el almidón modificado novel/carboximetilcelulosa, (López *et al.*, 2008, Ghanbarzadeh *et al.*, 2010). Asimismo, las pastas de almidón modificado con ácidos muestran comportamiento newtoniano y en pastas de almidón doble modificado se obtiene una respuesta viscoelástica, mejorando así la retrogradación y dureza (López *et al.*, 2010). Sin embargo, en los estudios realizados por Jiménez *et al.*, 2012, la adición de ácidos grasos no arrojó mejoras en la permeabilidad al vapor de agua, siendo sólo los ácidos grasos saturados quienes promueven una ligera disminución, pero, adicionalmente, reducen la resistencia mecánica.

El uso de un segundo biopolímero, como la policaprolactona (PCL), ofrece ventajas en la matriz de los films a base de almidón como la disminución de la temperatura de fusión, aumento de la velocidad de cristalización (Wang *et al.*, 2005), mejora la resistencia mecánica y proporciona una mayor resistencia al agua por ser un componente hidrofóbico (Averous *et al.*, 2000). Cabe destacar que el PCL es un polímero biodegradable, biocompatible, semicristalino, con una temperatura de transición vítrea baja (Cao *et al.*, 2008) y según Sinha *et al.*, 2004, es conveniente su uso en la industria farmacéutica ya que se extiende durante períodos de más de un año por su lenta degradación.

Otros componentes químicos que ayudan a mejorar las propiedades de los films a base de almidón son los plastificantes, como el glicerol ya que es soluble en agua, polar, no volátil y miscible con almidón (Banker, 1966). En los estudios realizados por Yan *et al.*, 2012, se demostró que el glicerol influye en las propiedades mecánicas cuando su contenido supera el 30%. Por ende, a mayor cantidad de glicerol aumentará la permeabilidad al vapor de agua, la flexibilidad y resistencia a la rotura en los films a base de almidón (Yan *et al.*, 2012; Müller *et al.*, 2008).

Teniendo en cuenta lo antes mencionado, el objetivo principal de esta investigación es evaluar las propiedades ópticas, mecánicas y estructurales de films biodegradables a base de almidón de maíz, PCL y glicerol elaborados por la técnica de moldeo por compresión teniendo en cuenta el cambio de las propiedades durante el tiempo de almacenamiento.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

En la elaboración de los films biodegradables, se utilizaron tres componentes: almidón de maíz (suministrado por Roquette S.A, Laisa, España), glicerol (suministrado por Panreac Química S.A., Castellar del Vallés, Barcelona) y policaprolactona (suministrado por Aldrich Chemistry, Sigma-Aldrich Co. LLC Madrid, España).

Diseño y preparación de las formulaciones

Se prepararon seis formulaciones con distinta relación almidón: PCL (100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 y 0:100). A cada una de estas formulaciones se le adicionó glicerol, manteniendo una proporción de almidón: glicerol igual a 100:30.

Las formulaciones se obtuvieron mezclando la cantidad necesaria de cada uno de los componentes para obtener 40 g de mezcla. El PCL se mezcló con almidón en seco y paralelamente, se mezcló el glicerol con un peso en agua igual al almidón. Estas mezclas se realizaron por separado y finalmente se unieron para proceder a la elaboración de los films. Las formulaciones se denominaron de la siguiente manera, tomando en cuenta la proporción de almidón de maíz: S100, S80, S60, S40, S20 y PCL.

Obtención de los films

Para la obtención de los films, se utilizó una mezcladora μ -Scientific de dos rodillos de sobremesa (LABTECH Engineering, Tailandia), donde cada uno de los rodillos poseía un calentamiento individual (160 °C para el rodillo delantero y 155 °C para el rodillo trasero) y con más altas intensidades de calor en los extremos de los rodillos para una distribución homogénea de la temperatura a lo largo de toda el área de trabajo. La velocidad de los rodillos fue de 8 rpm.

El proceso de mezclado se realizó durante 30 minutos utilizando espátulas de bambú propias del equipo para garantizar la homogeneidad y la completa disrupción de los gránulos y fusión del almidón de maíz. Posteriormente, se almacenaron las masas durante 72 horas a 25 °C, en un desecador a 53 % de humedad relativa (HR), utilizando una disolución saturada de nitrato de magnesio 6-hidrato (Panreac Química, S.A. Castellar del Vallés, Barcelona, España). Transcurrido ese tiempo, se realizó el prensado de la masa en una prensa hidráulica μ -Scientific de sobremesa (LABTECH Engineering, Tailandia). Inicialmente se precalienta la mezcla durante 5 minutos, luego se prensa durante 2 minutos a presiones bajas (varía entre 0-30 bar según la formulación) y 6 minutos a presiones altas (según la formulación varía entre 30-130 bar). Por último, se realiza una etapa de enfriamiento durante 3 minutos. Se prensaron 4 g de mezcla para obtener un mínimo de 10 films por cada formulación, que se analizó tanto a tiempo inicial (1 semana de almacenamiento) como a tiempo final (5

semanas de almacenamiento). Los films fueron almacenados a 25 °C y 53 % de humedad relativa hasta su análisis.

Caracterización de los films

ESPESOR DE LOS FILMS

El espesor de las películas se midió con un micrómetro digital electrónico (Palmer–Comecta, Spain, +/-0.001 mm) en 6 posiciones aleatorias. Todos los análisis se realizaron con films acondicionados (1 ó 5 semanas de almacenamiento) a 25°C y 53 % de humedad relativa (a excepción de las observaciones microscópicas por requerir condiciones de humedad relativa aproximada a 0%) usando una disolución saturada de nitrato de magnesio 6-hidrato (Panreac Química, S.A. Castellar del Vallés, Barcelona, España).

Por otro lado, se determinó la extensibilidad de los films durante el prensado, entendiéndose como el área por unidad de masa ocupada por los films después del prensado.

CONTENIDO DE HUMEDAD (X_w)

Los films previamente acondicionados a 53 % HR fueron secados a 60 °C durante 24 h en una estufa de convección natural (J.P. Selecta, S.A. Barcelona, España) y posteriormente, trasladados a un desecador hermético con una disolución saturada de pentóxido de fósforo (Panreac Química, S.A. Castellar de Vallés, Barcelona) para ajustar la humedad relativa a 0% aproximadamente y 25 °C durante 2 semanas. Los datos reportados representan la media de 3 muestras como mínimo.

PROPIEDADES BARRERA

La permeabilidad al vapor de agua (WVP) de los films se determinó mediante una modificación del método gravimétrico E96-95 (ASTM, 1995) (Mc Hugh *et al.*, 1993) para una temperatura de 25 °C y 53% de HR. Se emplearon copas de permeabilidad Payne (Elcometer SPRL, Hermelle/s Argenteau, Bélgica) 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 disolución saturada de nitrato magnésico (53 % de HR a 25 °C) y éste, a su vez, 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 durante un periodo de tiempo de 24 h, siguiendo la metodología descrita por Fabra *et al.*, 2008.

Por otra parte, se realizó una prueba de disolución en agua depositando muestras en agua bidestilada a una proporción de 1:10 film: agua, realizándose por triplicado para cada formulación. Luego fueron trasladadas a una estufa de convección natural (J.P. Selecta, S.A. Barcelona, España) durante 24 h a 60 °C para eliminar el agua libre. Por último, se trasladaron a

un desecador con pentóxido de fósforo a 25°C durante 15 días para eliminar el agua ligada. Se toma el peso inicial y final de la muestra, siendo la diferencia la masa disuelta.

Finalmente, para determinar la permeabilidad al oxígeno de los films, se utilizó un equipo Ox-Tran 1/50 (Mocon, Minneapolis, USA) a una temperatura de 25 °C y una humedad relativa del 53 %. Se consideró el método estándar D3985-95 (ASTM, 2002) para realizar las mediciones (3 por formulación).

PROPIEDADES MECÁNICAS

Las propiedades mecánicas de los films fueron determinadas con una prensa universal (TA.XT.plus model, Stable Micro Systems, Haslemere, Inglaterra) 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 ATG, Stable Micro Systems, Haslemere, Inglaterra). La separación inicial de las pinzas y la velocidad de elongación del film fueron 50 mm y 10 mm·s⁻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).

PROPIEDADES ÓPTICAS

La transparencia de los films se determinó a partir de los espectros de reflexión (400-700 nm) medidos sobre fondo blanco y fondo negro, usando un espectrocolorímetro MINOLTA, modelo CM-3600d (Minolta Co., Tokio, Japón). La teoría de Kubelka-Munk de dispersión múltiple se aplicó para obtener la transmitancia interna de los films (T_i), que se correlaciona con la transparencia de los mismos.

En relación al brillo, éste se midió sobre la superficie libre de los films durante el secado considerando tres ángulos de incidencia 20°, 60° y 85° de acuerdo al método estándar D523 (ASTM, 1999) y usando un brillómetro de superficie (Multi.Gloss 268, Minolta, Alemania). Las medidas se realizaron a tres films por formulación y por triplicado a cada uno de ellos, para realizar las medidas. Los resultados se expresan como unidades de brillo en relación a una superficie pulida de cristal negro estándar que tiene un valor de brillo cercano a 100.

ANÁLISIS TÉRMICO

Para conocer el comportamiento térmico de los films a base de almidón y PCL a tiempo inicial y final, se empleó el calorímetro diferencial de barrido (DSC 1 Star^e System, Mettler-Toledo Inc., Suiza). Las muestras se introducen en crisoles sellados perforados para facilitar la posible pérdida de humedad. Las curvas fueron obtenidas usando doble barrido de

calentamiento, en el primer barrido de calentamiento, se obtuvieron los parámetros de fusión de PCL en cada formulación, en el barrido de enfriamiento se obtuvieron los parámetros de cristalización de PCL y temperatura de transición vítrea del almidón determinados en el segundo barrido de calentamiento. Primero se empleó un barrido de 25 °C a 160 °C a una velocidad de 50 °C/min. Paso seguido, se redujo la temperatura a -80 °C utilizando la misma velocidad y por último, se calentó nuevamente hasta 160 °C a una velocidad de 20 °C/min. Se registró el peso inicial y final del crisol para registrar las posibles pérdidas de agua ligada de las muestras.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Para observar el patrón de difracción de rayos X de los films de almidón: PCL a tiempo inicial y final, se utiliza un difractómetro (XRD, Bruker AXS/D8 Advance) trabajando con un objetivo de tubo de rayos X de cobre fijado a 40 kV y 40 mA, cámaras de 1 mm, 8 mm y un filtro de níquel. Los patrones de difracción se registraron a ángulos 2θ entre 5° y 30° en muestras de 4 x 4 cm.

PROPIEDADES ESTRUCTURALES

El estudio de la microestructura de los films permite esclarecer los diferentes mecanismos involucrados en los fenómenos de transporte molecular que pueden afectar sus propiedades barrera y propiedades ópticas. Dicho análisis se realizó a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

El análisis de superficie y sección transversal se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-5410 (Japón). Las muestras se acondicionaron una semana con pentóxido de fósforo (Panreac Química, S.A.). A continuación 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 aceleración de 10 kV.

Por otro lado, la topografía superficial de los films se estudió en un microscopio de fuerza atómica (Multimode 8, Bruker AXS, Santa Barbara, USA) con un controlador electrónico NanoScope[®] V en modo Peak-Force QNM. Se cortaron tres muestras cuadradas de 1 x 1 cm aproximadamente por formulación, y se realizó un barrido superficial sobre un área de 20 x 20 μm y con un límite vertical máximo de 6 μm impuesto por el equipo. De acuerdo con el método ASME B46.1 (1995), se calcularon los siguientes parámetros estadísticos relacionados con la rugosidad de la superficie en cada imagen tridimensional obtenida:

- a) Rugosidad promedio (R_a): promedio aritmético de los valores absolutos de las desviaciones de la altura respecto a un plano medio.
- b) Rugosidad media cuadrática (R_q): raíz cuadrada del promedio de las desviaciones de altura desde un plano medio (Z_j) al cuadrado.

- c) Factor de rugosidad (r): Porcentaje de área superficial tridimensional al área superficial bidimensional producida por la proyección sobre un plano.

Análisis estadístico

El análisis estadístico de los datos se realizó mediante el análisis 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 %.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Contenido de humedad y dilución en agua.

La Tabla 1 muestra el contenido de humedad (X_w) y solubilidad en agua a tiempo inicial (1 semana de almacenamiento) y final (5 semanas de almacenamiento) para los films de componentes puros (S100 y PCL) y de las distintas mezclas (S80, S60, S40 y S20). Como era de esperar, se observan descensos significativos tanto para el contenido en humedad como de dilución en agua a medida que aumenta la proporción de PCL en los films dado el alto carácter hidrofóbico de la PCL. En relación al contenido en humedad, se observan cambios significativos con el tiempo de almacenamiento para las formulaciones S100, S80 y S60 ($p < 0.05$) lo que sugiere el progreso de las muestras hacia el equilibrio durante el tiempo de almacenamiento para las muestras con mayor contenido en almidón (más higroscópicas). En cambio, no existe una variación significativa durante el periodo de almacenamiento de los valores de humedad para las muestras con mayor contenido en PCL, indicando el equilibrio de las mismas con la humedad relativa del entorno. La solubilidad en agua de los films no se modificó con el tiempo de almacenamiento.

El almidón tiene carácter hidrófilo, de ahí que films con alto contenido de almidón presenten altos contenido en humedad (Averous *et al.*, 2000; López *et al.*, 2013). El carácter hidrofóbico de la PCL reduce la capacidad de adsorción de agua de los films y su contenido de humedad de equilibrio (Sinha *et al.*, 2004). Paralelamente, a mayor proporción de PCL menor es la solubilidad (masa de film disuelta por masa film seco) en agua de los films.

TABLA 1. Contenido de humedad y solubilidad en agua para las diferentes formulaciones a tiempo inicial y final. Valores medios (desviación estándar).

Formulación	X_w (g _{agua} /g _{film seco})		Solubilidad en agua (g _{film disuelto} /g _{film seco})	
	Inicial	Final	Inicial	Final
S100	0.0613 (0.0006) ^{a1}	0.079 (0.004) ^{a2}	0.19 (0.07) ^{a1}	0.24 (0.05) ^{a1}
S80	0.0535 (0.0008) ^{b1}	0.061 (0.002) ^{b2}	0.132 (0.003) ^{b1}	0.137 (0.013) ^{b1}
S60	0.0409 (0.0006) ^{c1}	0.046 (0.002) ^{c2}	0.13 (0.03) ^{b1}	0.13 (0.02) ^{b1}
S40	0.027 (0.002) ^{d1}	0.031 (0.004) ^{d1}	0.091 (0.011) ^{b1}	0.101 (0.009) ^{c1}
S20	0.0122 (0.0010) ^{e1}	0.0136 (0.0013) ^{e1}	0.014 (0.003) ^{c1}	0.018 (0.004) ^{cd1}
PCL	0.003 (0.002) ^{f1}	0.0021 (0.0005) ^{f1}	0.00022 (0.00011) ^{c1}	0.0004 (0.0002) ^{d1}

a, b, c, d, e, f: 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 ($p < 0.05$).

Propiedades barrera

La Tabla 2 presenta los valores de permeabilidad al vapor de agua (WVP) y oxígeno (OP) a tiempo inicial y final para las formulaciones estudiadas. La WVP presentó cambios significativos entre las formulaciones, viéndose una disminución al incrementarse la proporción de PCL pero sin cambios significativos con el tiempo de almacenamiento ($p < 0.05$). En relación a la permeabilidad al oxígeno, no se obtuvieron valores para el film de almidón puro ni para las formulaciones PCL, S20 y S40, por estar fuera del rango de medición del equipo. Para las formulaciones S80 y S60, se detecta un aumento significativo de OP a medida que aumenta la proporción de PCL sin cambios significativos durante el tiempo de almacenamiento.

En general, la permeabilidad al vapor de agua debe ser tan baja como sea posible, puesto que una de las principales funciones para el envasado de alimentos es evitar, o al menos disminuir, la transferencia de humedad entre el alimento y la atmósfera circundante, o entre dos componentes de un producto alimenticio heterogéneo (Gontard *et al.*, 1992). Es por ello que el uso de PCL representa una ventaja al reducir esta permeabilidad en los films de almidón. De este modo, aumenta la capacidad barrera al vapor de agua en los films, permitiendo aumentar la vida útil en caso de emplearse para el envasado de alimentos.

Por el contrario, la permeabilidad al oxígeno aumenta cuando se adicionan componentes hidrófobos, 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). Los films de almidón puro, S100, con el grosor obtenido no permiten el paso de oxígeno a través de la matriz polimérica por lo que no se registró valor en el equipo, como obtuvieron López *et al.*, 2013. Al adicionar PCL, se obtienen valores medibles por el aporte del carácter

hidrófobo del PCL que facilita el transporte del gas, como se observa para las formulaciones S80 y S60. No obstante, al superar el 50% de PCL en el film (S40, S20, PCL), los valores de permeabilidad son superiores al rango de medición del equipo. En resumen, la incorporación de PCL a la matriz polimérica disminuye de manera significativa WVP pero incrementa OP, lo que permitiría el intercambio respiratorio en caso de productos con respiración activa pero reduce la conservación de los alimentos susceptibles a la oxidación, bien sean frescos, deshidratados o mínimamente procesados (López *et al.*, 2013).

TABLA 2. Permeabilidad al vapor de agua (WVP) y al oxígeno (OP) para las distintas formulaciones a tiempo inicial y final. Valores medios (desviación estándar).

Formulación	WVP (g·mm/kPa·h·m ²)		OP·10 ¹³ (cm ³ ·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	
	Inicial	Final	Inicial	Final
S100	18.1 (1.4) ^{a1}	16 (2) ^{a1}	Sin Valor	Sin Valor
S80	11 (2) ^{b1}	9.3 (0.6) ^{b1}	6.5 (0.3) ^{a1}	6 (3) ^{a1}
S60	8 (2) ^{c1}	5.4 (0.4) ^{c1}	33 (12) ^{b1}	26 (3) ^{b1}
S40	3.7 (0.4) ^{d1}	3.3 (0.3) ^{d1}	Sin Valor	Sin Valor
S20	2.7 (0.2) ^{d1}	2.3 (0.3) ^{d1}	Sin Valor	Sin Valor
PCL	0.120 (0.004) ^{e1}	0.117 (0.011) ^{e1}	Sin Valor	Sin Valor

a, b, c, d, e: 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 ($p < 0.05$).

Propiedades mecánicas

La Tabla 3 muestra los valores de los parámetros mecánicos (EM: módulo de elasticidad, TS: tensión de fractura y ϵ (%): deformación hasta el punto de fractura) para los compuestos puros y sus distintas mezclas a tiempo inicial y final. Se observa un aumento significativo en los valores de EM con el tiempo de almacenamiento para el almidón puro y las mezclas S80 y S60, el cual deja de ser significativo cuando se adicionan mayores cantidades de PCL. Los valores de TS disminuyen ligeramente al incorporar PCL al almidón, aunque este efecto no fue significativo entre las distintas mezclas ni se observa efecto del almacenamiento en este parámetro. La incorporación de PCL a la mezcla provocó un gran descenso en los valores de ϵ con respecto al almidón puro, sin diferencias significativas entre las distintas mezclas. ϵ disminuyó significativamente durante el tiempo de almacenamiento, a excepción de la muestra S20 que prácticamente no se modificó durante el almacenamiento.

Dado que el PCL es un polímero dúctil, capaz de ser sometido a grandes deformaciones, los films de PCL puro presentaron ruptura parcial seguida de una fluencia posterior. Sin embargo presentó una deformación permanente después de la extensión, por lo que se determinaron la resistencia de tensión (18.17 ± 1.06 MPa) y la deformación (13 ± 4 %) en el punto Yield, valores que no presentaron cambios significativos con el paso del tiempo, siendo similares a los publicados por Averous *et al.*, 2000.

Los cambios observados en los valores de EM para las formulaciones con mezcla de almidón: PCL pueden deberse a la heterogeneidad de la mezcla. Debido a la distintas polaridades que presentan ambos polímeros, la combinación de componentes inmiscibles da lugar a un sistema heterogéneo que provoca una reducción en la cohesión del film y en la resistencia mecánica del mismo (Jiménez *et al.*, 2012; Choi *et al.*, 2006). Según Avella *et al.*, 2000, la PCL posee un módulo de Young medio que mejora en presencia de almidón debido a que el almidón actúa como material de relleno más duro. El incremento de EM con el paso del tiempo y la disminución de ϵ , puede deberse a la recristalización que sufre el almidón durante el almacenamiento (Mali *et al.*, 2006). Del mismo modo, los cambios de TS que sufren durante el almacenamiento los films elaborados con almidón puro, pueden deberse a la recristalización que sufre el almidón dando lugar a films menos flexibles. TS y ϵ no difieren significativamente entre las muestras S80, S60, S40 y S20, siendo menores que los respectivos valores del almidón puro. Esto podría explicarse por el efecto predominante de la heterogeneidad de la estructura con dos fases: una de almidón y otra de PCL con propiedades mecánicas muy diferentes (Averous *et al.*, 2000; Choi *et al.*, 2006).

TABLA 3. Propiedades mecánicas de las formulaciones estudiadas a tiempo inicial y final. Valores medios (desviación estándar).

Formulación	EM (MPa)		TS (MPa)		ϵ (%)	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
S100	278 (75) ^{a1}	587 (65) ^{b2}	10 (2) ^{a1}	15.7 (1.2) ^{a2}	28 (10) ^{a1}	4.1 (0.4) ^{a2}
S80	405 (82) ^{bc1}	719 (72) ^{c2}	9 (3) ^{b1}	9.9 (0.9) ^{b1}	3.5 (1.2) ^{b1}	1.7 (0.5) ^{c2}
S60	390 (56) ^{bc1}	662 (67) ^{c2}	7.2 (0.9) ^{b1}	7.1 (0.6) ^{d1}	2.7 (0.6) ^{b1}	2.0 (0.5) ^{c2}
S40	430 (47) ^{c1}	391 (105) ^{a1}	7.5 (0.7) ^{b1}	6.2 (1.2) ^{d1}	2.7 (0.5) ^{b1}	1.9 (0.3) ^{c2}
S20	372 (22) ^{b1}	337 (71) ^{a1}	7.5 (0.8) ^{b1}	8.2 (1.2) ^{c1}	3.2 (0.5) ^{b1}	3.2 (1.1) ^{b1}
PCL	304 (11) ^{a1}	314 (51) ^{a1}	Sin valor	Sin valor	Sin valor	Sin valor

^{a, b, 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 ($p < 0.05$).

Espesor y extensibilidad de los films

El espesor y la extensibilidad (entendida como la superficie ocupada por los films por unidad de masa durante el moldeo por compresión) son factores que intervienen en las propiedades barrera y mecánicas de los films. La Tabla 4 muestra los valores obtenidos para las diferentes formulaciones estudiadas. Se observa un descenso significativo en el espesor y un incremento de la extensibilidad cuando aumenta la proporción de PCL. Como era de esperar, S100 presenta el mayor espesor y la menor extensibilidad ya que la matriz presenta mayor resistencia al flujo. Al adicionar PCL a las formulaciones, se favorece la fluencia del material, en coherencia con los resultados obtenidos para las propiedades mecánicas.

Algunos estudios muestran que el aumento de espesor de la película podría también dar lugar a un aumento de WVP. Mc Hugh *et al.*, 1993 atribuyen los efectos del espesor a la humedad y Yan *et al.*, 2012 observaron que la resistencia de los films al vapor de agua se reduce a medida que el espesor aumenta. Sin embargo, este efecto no se observa en los resultados debido a que la adición de PCL disminuye el espesor de los films y la WVP, gracias a sus características hidrófobas y de extensibilidad.

TABLA 4. Espesor y extensibilidad para las diferentes formulaciones a tiempo inicial y final. Valores medios (desviación estándar).

Formulación	Espesor (μm)	Extensibilidad (cm^2/g)
S100	268 (28) ^a	24 (1) ^a
S80	221 (9) ^b	32 (2) ^b
S60	168 (13) ^{cd}	45 (6) ^c
S40	173 (13) ^c	45 (3) ^c
S20	185 (19) ^c	47 (8) ^c
PCL	149 (17) ^d	57 (9) ^d

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

Propiedades ópticas

La Tabla 5 presenta los valores de brillo medidos a 20°, 60°, 85° y la transmitancia interna (Ti) para los componentes puros y sus diferentes mezclas a tiempo inicial y final. Únicamente en los resultados obtenidos de brillo a 20°, se observan cambios significativos ($p < 0.05$) con el paso del tiempo en la mayoría de las formulaciones a excepción de PCL. S100 y S40 reflejaron un disminución de sus valores, mientras que para S80, S60 y S20 se observa un incremento. En cuanto a las diferencias entre las formulaciones, sólo se aprecia en el brillo a 85°, donde se observó un mayor brillo para S100, S60 y S20; siendo menor en el resto de formulaciones. Por último, Ti disminuyó progresivamente ($p < 0.05$) a medida que la proporción de PCL aumentó.

La variabilidad que se mostró para los distintos ángulos de medida se debe a la distribución heterogénea de los componentes por su inmiscibilidad. Jiménez *et al.*, 2012 observaron características similares en mezclas de

ácidos grasos y almidón para brillo a 60°, lo atribuyeron a que las partículas sobre la superficie de los films se distribuyen heterogéneamente, dando lugar a un grado diferente de rugosidad en las distintas zonas de la superficie.

Entre las diferentes mezclas, se observa que S80 y S60 obtuvieron los valores de Ti más altos, lo cual se relaciona con films más transparentes; mientras que para los films S40 y S20 se consiguieron valores menores que conlleva a una mayor opacidad aportada en parte por la PCL debido a su carácter semicristalino. Estos resultados confirman la falta de miscibilidad entre el almidón y PCL por sus diferentes polaridades como indica Choi *et al.*, 2006.

TABLA 5. Valores de brillo medidos a 20°, 60°, 85° y transmitancia interna (Ti) para cada una de las formulaciones estudiadas a tiempo inicial y final. Valores medios (desviación estándar).

Formulación	Brillo 20°		Brillo 60°		Brillo 85°		Ti (650 nm)	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
S100	1.0 (0.2) ^{b1}	0.73 (0.10) ₂ ^a	11.0 (0.5) ^{a1}	9 (2) ^{a1}	40 (5) ^{b1}	37.2 (1.5) ^{bc1}	85.1 (0.3) ^{a1}	84.2 (0.2) ^{a1}
S80	0.83 (0.05) ₁ ^b	0.95 (0.05) ₂ ^b	9 (2) ^{b1}	11.6 (2.3) ^{b2}	29 (9) ^{c1}	31 (9) ^{ab1}	82.4 (0.6) ^{b1}	82.5 (1.1) ^{ab1}
S60	0.73 (0.10) ₁ ^a	0.80 (0.07) ₂ ^a	11.1 (0.5) ^{a1}	10.1 (1.6) ^{ab2}	38 (6) ^{bc1}	37 (4) ^{abc1}	81.2 (1.3) ^{bc1}	81.6 (0.7) ^{bc1}
S40	0.95 (0.05) ₁ ^b	0.83 (0.07) ₁ ^a	9.7 (1.0) ^{ab1}	11.0 (1.4) ^{ab1}	29 (10) ^{c1}	30 (5) ^{a1}	79.4 (0.9) ^{cd1}	79.93 (0.12) _{d1} ^c
S20	0.80 (0.07) ₁ ^b	1.0 (0.2) ^{b2}	10.3 (0.6) ^{ab1}	12 (5) ^{b1}	38 (10) ^{bc1}	42 (9) ^{c1}	78.6 (0.4) ^{d1}	78.7 (1.1) ^{d1}
PCL	0.83 (0.07) ₁ ^a	0.83 (0.05) ₁ ^a	12 (5) ^{a1}	11.0 (0.5) ^{b1}	59 (16) ^{a1}	57 (9) ^{d1}	78 (2) ^{d1}	78 (2) ^{d1}

a, b, c, d: 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 ($p < 0.05$).

Análisis térmico

La Tabla 6 muestra las temperaturas de transición vítrea (Tg) de la fase almidón, cristalización (Tc) y fusión (Tm) de la fase PCL para los films de almidón, PCL y sus diferentes mezclas. No se reportaron los valores de Tg para S20 y PCL por tener una señal muy débil. Se observan diferencias significativas de temperatura de transición vítrea entre las formulaciones analizadas, mientras que no existen variaciones significativas entre las temperaturas de cristalización y fusión de las diferentes muestras.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es un método común para la determinación de temperaturas de transición los cuales son utilizadas

típicamente para determinar temperaturas de sellado de polímeros (Hernández, 1997). En este caso, se estudió la interacción de dos biopolímeros los cuales demostraron que son inmiscibles entre si ya que la temperatura de fusión de PCL no cambia ($p > 0.05$) por la adición de almidón, indicando un comportamiento similar a la del PCL puro. Averous *et al.*, 2000 observaron que la temperatura de fusión de PCL en la mezcla está sólo ligeramente deprimida por la presencia de almidón y por consiguiente hay una separación de fases de los dos sistemas poliméricos. Por otro lado, la temperatura de cristalización tampoco varió debido a la inmiscibilidad, como observaron Pedroso y Rosa, 2005 trabajando con polietileno de baja densidad en mezclas de LDPE / almidón.

TABLA 6. Temperaturas iniciales de transición vítrea, cristalización y fusión para cada una de las formulaciones estudiadas a tiempo inicial. Valores medios (desviación estándar).

Formulación	Tg onset (°C)	Tc onset (°C)	Tm onset (°C)
S100	111.2 (1.4) ^b	Sin valor	Sin valor
S80	99 (2) ^a	17.5 (0.4) ^a	51.20 (0.10) ^a
S60	115 (3) ^c	17.1 (0.2) ^a	51 (2) ^a
S40	111 (5) ^b	17.4 (0.2) ^a	50.7 (0.2) ^a
S20	Sin valor	17.67 (0.14) ^a	50.70 (0.74) ^a
PCL	Sin valor	17.5 (0.4) ^a	50.1 (0.3) ^a

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

Difracción de rayos x

La Figura 1, muestra los espectros obtenidos de difracción de rayos X para los films de componentes puros (S100 y PCL) y las diferentes mezclas a tiempo inicial y final. Se observa un incremento en la intensidad de los picos para S100 con el tiempo de almacenamiento, mientras que el resto de formulaciones o es levemente modificado o disminuye ligeramente. Además, se observaron tres picos característicos en el almidón para ángulo 2θ , entre 15° y 25° , que se disipan cuando se va adicionando PCL a los films por las altas intensidades características del PCL y se reflejan tres picos entre 20° y 25° .

Según Bader y Göriz, 1994, el almidón exhibe un patrón de difracción típico con tres picos para ángulo 2θ 15° , 18° y 23° correspondiéndose a un material semicristalino caracterizado por una zona amorfa. Con esto se corrobora el espectro obtenido para S100 ya que en el almidón de maíz, los gránulos presentan una forma irregular poliédrica con un diámetro medio de los gránulos de 5-20 micras (Mali *et al.*, 2006) y las características finales del almidón están fuertemente influenciadas por la amilopectina, la cual tiene una estructura ramificada proporcionando así, mayores zonas amorfas.

Para S80, S40, S20 y PCL, se observa un pequeño descenso en la intensidad con el tiempo de almacenamiento producto de la adición de PCL. Asimismo, se ve como a medida que aumenta la proporción de PCL, va desapareciendo un pico propio del almidón ya que la PCL posee mayor

intensidad y pasa a ser el componente mayoritario en los films; por tanto, predominan sus características en las formulaciones y se forman picos más angostos y pronunciados debido a la alta cristalinidad de la PCL, como ocurre en los estudios realizados por Mali *et al.*, 2006, que muestran picos finos que corresponden a la difracción cristalina.

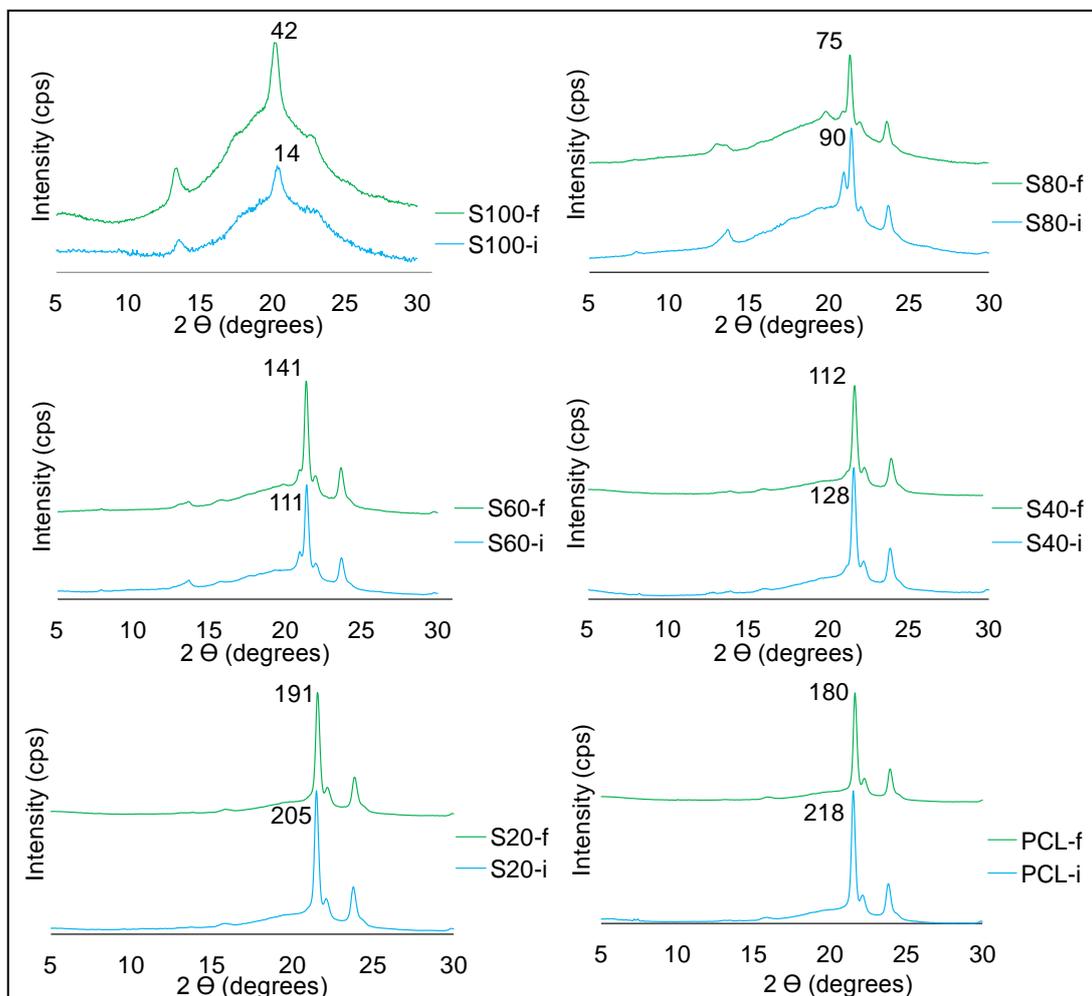


FIGURA 1. Espectro obtenido por el difractómetro a tiempo inicial y final para cada una de las formulaciones estudiadas.

Propiedades estructurales

La Tabla 7 presenta los valores de rugosidad promedio (Ra), rugosidad media cuadrática (Rq) y factor de rugosidad (r) obtenida mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) para almidón puro, PCL y las distintas mezclas. Se observa una ligera disminución para cada uno de los parámetros a medida que aumenta la proporción de PCL. A pesar de esto, no se observan diferencias significativas entre las diferentes formulaciones ($p > 0.05$). Estos resultados concuerdan con los valores de brillo obtenidos y confirman que la matriz polimérica es heterogénea debido a la inmiscibilidad que existe entre el almidón y PCL (Cao *et al.*, 2008).

TABLA 7. Parámetros de rugosidad superficial obtenidos para cada una de las formulaciones. Valores medios (desviación estándar).

Formulación	Ra (nm)	Rq (nm)	r (%)
S100	215 (61) ^a	263 (63) ^a	6.1 (0.9) ^a
S80	202 (26) ^a	255 (26) ^a	8 (3) ^a
S60	163 (60) ^a	210 (79) ^a	5.6 (1.4) ^a
S40	164 (11) ^a	210 (17) ^a	6 (3) ^a
S20	161 (53) ^a	209 (54) ^a	5.3 (1.3) ^a
PCL	154 (16) ^a	195 (25) ^a	6.0 (0.9) ^a

^{a, b}: Diferentes superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre formulaciones ($p < 0.05$).

La Figura 2 muestra las micrografías por SEM superficiales para los componentes puros (S100 y PCL) y las diferentes mezclas, donde claramente se observa la heterogeneidad que presenta la matriz polimérica de las mezclas, siendo matrices continuas y homogéneas S100 y PCL. En el caso de S80 y S60, la matriz polimérica consta en su mayoría de almidón, presentando dispersión de PCL en la matriz continua. Al mismo tiempo, se observa el comportamiento inverso para S40 y S20, donde el componente mayoritario es PCL.

Exceptuando S100 y PCL, los films muestran una pobre adhesión interfacial, con lo cual se comprueba nuevamente la inmiscibilidad de los componentes por sus distintas polaridades, afectando a las propiedades de los films.

Es evidente que, las muestras que tienen bajo contenido de almidón (S40 y S20), mantienen el comportamiento dúctil de PCL y se visualiza una menor heterogeneidad. Probablemente ocurre porque el almidón, al procesarse con plastificantes en condiciones de alta temperatura y fuerzas mecánicas, sus gránulos sufren desestructuración, luego funde y fluye (López *et al.*, 2013); y actúa como material de relleno (Avella *et al.*, 2000). Por el contrario, los films que tienen alto contenido de almidón (S80 y S60) parecen presentar un comportamiento de material rígido, con tamaños irregulares de las fases de almidón y PCL en toda la matriz polimérica. Estos últimos resultados son fácilmente correlacionados con los resultados obtenidos en las propiedades mecánicas. De hecho, la presencia de cavidades y huecos entre fases revela la pobre adhesión de las mismas. Esto fue punto de estudio para Avella *et al.*, 2000; que compararon mezclas de almidón: PCL con y sin compatibilizador (PCL- co -anhídrido piromelítico), demostrando que el uso de compatibilizador mejoró la adhesión interfacial.

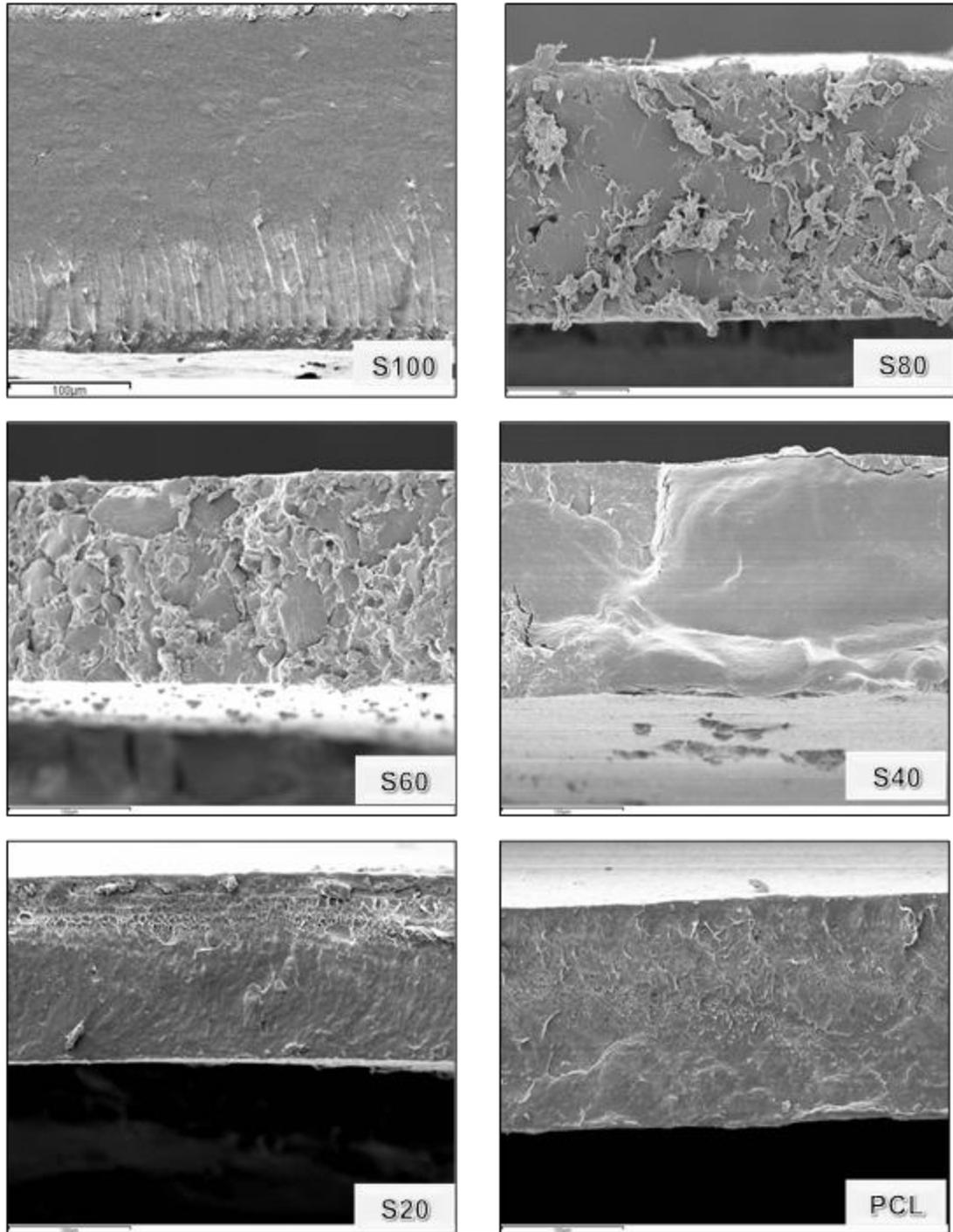


FIGURA 2. Micrografías por SEM transversales para las distintas formulaciones en estudio.

CONCLUSIONES

La adición de PCL en films de almidón, mejora el módulo de Young, disminuye el contenido de humedad, la solubilidad en agua y la permeabilidad al vapor agua y aumenta la permeabilidad al oxígeno gracias

a su carácter hidrófobo. Su incorporación contribuye a una disminución en el espesor de las películas y a un aumento en la extensibilidad durante el moldeo por compresión. Sin embargo, reduce el brillo y la transparencia de los films por su carácter semicristalino. La diferencia de polaridades entre el almidón y PCL, provoca falta de adhesión interfacial en la matriz polimérica heterogénea, tal como observa por SEM. De la misma forma, el análisis térmico refleja transiciones de fases propias de los componentes puros (transición vítrea del almidón y cristalización y fusión de PCL) sin cambios en las temperaturas características por el efecto de mezcla, lo que corrobora la falta de compatibilidad de ambos polímeros. La difracción de rayos X muestra el patrón de difracción típico de ambos polímeros, con predominio de uno u otro dependiendo de su proporción en film. En base a estos resultados, sería recomendable la incorporación de un compatibilizador para mejorar cada una de las propiedades estudiadas con el fin de potenciar la miscibilidad entre el almidón y la PCL.

REFERENCIAS

- Avella, M.; Errico, M. E.; Laurienzo, P.; Martuscelli, E.; Raimo, M.; Rimedia, R. (2000). Preparation and characterisation of compatibilised polycaprolactone/starch composites. *Polymer*. 41, 3875-3881.
- Averous, L.; Moro, L.; Dole, P.; Fringant, C. (2000). Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone. *Polymer*. 41, 4157-4167.
- Bader, H.G.; Göritz, D. (1994). Investigations on high amylose corn starch films. Part 2: water vapor sorption. *Starch/Stärke*. 46 (7), 249-252.
- Banker, G. S. (1966). Film coating theory and practice. *Journal of Pharmaceutical Science*. 55, 81-89.
- Cao, X.; Chang, P. R.; Huneault, M. A. (2008). Preparation and properties of plasticized starch modified with poly (ϵ -caprolactone) based waterborne polyurethane. *Carbohydrate Polymers*. 71,119-125.
- Cerqueira, M. A.; Souza, B. W. S.; Texeira, J. A.; Vicente, A. A. (2012). Effect of glycerol and corn oil on physicochemical properties of polysaccharide films e A comparative study. *Food Hydrocolloids*. 27, 175-184.
- Choi, W. Y.; Lee, C. M.; Park, H. J. (2006). Development of biodegradable hot-melt adhesive based on poly- ϵ -caprolactone and soy protein isolate for food packaging system. *LWT*. 39, 591-597.
- Dias, V.; Mali, S.; Beléia, B.; Grossmann, M. V. E. (2007). Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. *Journal of Food Engineering*. 78, 941-946.
- Ghanbarzadeh B.; Almasi, H.; Entezami. A. A. (2010). Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. 11, 697-702.
- Ghanbarzadeh B.; Almasi, H.; Entezami. A. A. (2011). Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. *Industrial Crops and Products*. 33, 229-235.
- Gontard, N.; Guilbert, S.; Cuq, J.L. (1992). Edible Wheat Gluten Films: Influence of the Main Process Variables on Film Properties using Response Surface Methodology. *Journal of Food Science*. 57, 190-195.
- Hernández, R. J. (1997). Polymer properties. In A. L. Brody, & K. Marsh (Eds.), *The Wiley encyclopedia of packaging technology* (pp. 758-765). New York: John Wiley and Sons Inc.
- 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.

- López, O. V.; García, M. A.; Zaritzky, N. E. (2008). Film forming capacity of chemically modified corn starches. *Carbohydrate Polymers*. 73, 573-581.
- López, O. V.; Zaritzky, N. E.; García, M. A. (2010). Physicochemical characterization of chemically modified corn starches related to rheological behavior, retrogradation and film forming capacity. *Journal of Food Engineering*. 100, 160-168.
- López, O. V.; Zaritzky, N. E.; Grossmann, M. V. E.; García, M. A. (2013). Acetylated and native corn starch blend films produced by blown extrusión. *Journal of Food Engineering*. 116, 286-297.
- Lourdin, D.; Valle, G.D.; Colonna, P. (1995). Influence of amylose content on starch films and foams. *Carbohydrate Polymers*. 27 (4), 261-270.
- Luckachan, G. E.; Pillai, C. K. S. (2011) Biodegradable polymers - A review on recent trends and emerging perspectives. *J Polymer Environ*. 19, 637-676.
- Mali, S.; Grossmann, M. V. E.; García, M. A.; Martino, M. N.; Zaritzky, N. E. (2006). Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *Journal of Food Engineering*. 75, 453-460.
- Mc Hugh, T. H.; Avena-Bustillos, R.; 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.
- Müller, C. M. O.; Yamashita, F.; Borges Laurindo, J. (2008). Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. *Carbohydrate Polymers*. 72, 82-87.
- Park, J.W.; Testin, R. F.; Vergano, P. J.; Park, H. J.; 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.
- Pedroso, A. G.; Rosa, D. S. (2005). Mechanical, thermal and morphological characterization of recycled LDPE/corn starch blends. *Carbohydrate Polymers*. 59, 1-9.
- Rosa, D. S.; Lopes, D. R.; Calil, M. R. (2005). Thermal properties and enzymatic degradation of blends of poly (ϵ -caprolactone) with starches. *Polymer Testing*. 24 (6), 756-761.
- Sinha, V. R.; Bansal, K.; Kaushik, R.; Kumria, R.; Trehan, A. (2004). Poly- ϵ -caprolactone microspheres and nanospheres: an overview. *International Journal of Pharmaceutics*. 278, 1-23.
- Wang, Y.; Rodriguez-Perez, M. A.; Reis, R. L.; Mano, J. F. (2005). Thermal and Thermomechanical Behaviour of Polycaprolactone and Starch/Polycaprolactone. Blends for Biomedical Applications. *Macromolecular Materials and Engineering*. 290, 792-801.
- Yan, Q.; Hou, H.; Guo, P.; Dong, H. (2012). Effects of extrusion and glycerol content on properties of oxidized and acetylated corn starch-based films. *Carbohydrate Polymers*. 87, 707-712.