



**FILMS A BASE DE ALMIDÓN DE MAÍZ Y  
POLICAPROLACTONA.  
EFECTO DE POLIETILENGLICOL COMO POSIBLE  
PLASTIFICANTE-COMPATIBILIZADOR.**

**Máster en Ciencia e Ingeniería de los Alimentos**

M<sup>a</sup> Amparo Muñoz Tomás  
Rodrigo Ortega-Toro  
Pau Talens Oliag  
Amparo Chiralt Boix

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

# **FILMS A BASE DE ALMIDÓN DE MAÍZ Y POLICAPROLACTONA. EFECTO DE POLIETILENGLICOL COMO POSIBLE PLASTIFICANTE-COMPATIBILIZADOR.**

M<sup>a</sup> Amparo Muñoz Tomás, Rodrigo Ortega-Toro, Pau Talens Oliag, Amparo Chiralt Boix

## **RESUMEN**

El objetivo del presente trabajo es evaluar la influencia de la adición de polietilenglicol (PEG) como posible plastificante y/o compatibilizador, en las propiedades estructurales, térmicas y fisicoquímicas de films biodegradables a base de almidón de maíz y policaprolactona (PCL) elaborados mediante moldeo por compresión, evaluando también el cambio de sus propiedades durante el tiempo de almacenamiento. Se prepararon dos formulaciones control S (almidón y glicerol) y PCL pura, y cinco formulaciones mezcla con diferente proporción de S-PCL-PEG. El glicerol se adicionó a todas las formulaciones manteniendo una proporción de almidón:glicerol de 1:0.3. Los resultados muestran que la adición del PEG, aunque tenga un efecto positivo si éste se adiciona a la matriz de almidón, actuando como plastificante y mejorando el procesamiento del almidón, no actúa como compatibilizador entre los dos polímeros, almidón y policaprolactona. Esto puede deberse a que el uso del glicerol como plastificante limita la miscibilidad del PEG con el almidón y la PCL.

**PALABRAS CLAVES:** films, biodegradable, compatibilizador, moldeo por compresión, almacenamiento.

## **RESUM**

L'objectiu d'aquest treball es avaluar la influència de l'addició de polietilenglicol (PEG) com possible plastificant y/o compatibilitzador, en les propietats estructurals, tèrmiques y fisicoquímiques de films biodegradables a base de midó de dacsa y policaprolactona (PCL) elaborats per mitjà de la tècnica de modeig per compressió, avaluant també el canvi de les seues propietats durant el temps d'emmagatzement. Es van preparar dos formulacions control S (midó i glicerol) y PCL pura, y cinc formulacions mescla amb diferent proporció de S-PCL-PEG. El glicerol es va addicionar a totes les formulacions mantenint una proporció de midó:glicerol 1:0.3. Els resultats mostren que l'addició de PEG, encara que tinga un efecte positiu si aquest s'addiciona a la matriu de mido, no actúa com comptabilitzador entre els dos polímers, el midó y la PCL. Aixó pot deures a que l'ús del glicerol com plastificant limita la miscibilitat del PEG amb el midó y la PCL.

**PARAULES CLAU:** films, biodegradable, compatibilitzador, moldeig per compressió, emmagatzement.

## ABSTRACT

The aim of this work was to study the influence of the addition of polyethylene glycol (PEG) as a possible plasticizer and compatibilizer, in the structural, thermal and physicochemical properties of corn starch and polycaprolactone (PCL) based biodegradable films obtained by the compression molding method, studying furthermore, the changes during the storage time. Two control formulations, S (starch and glycerol) and PCL, and six formulations with different ratio S:PCL:PEG, were prepared. To each of these formulations was added glycerol with a ratio starch:glycerol 1:0.3.

The results of the analysis show that the addition of PEG, though it has a positive effect on the starch, acting as plasticizer and improving its processing, it does not act as compatibilizer between both polymers, starch and PCL. This can be due to the use of the glycerol as plasticizer which limits the miscibility of PEG with the starch and the PCL.

KEY WORDS: Biodegradable films, compatibilizer, compression molding method, storage time.

## 1. INTRODUCCIÓN

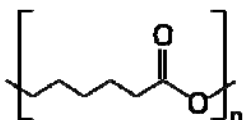
Los polímeros sintéticos se utilizan ampliamente en el envasado de alimentos por sus propiedades y su bajo coste de producción. Sin embargo, estos materiales no son biodegradables lo que ha promovido el uso de alternativas inocuas con el medio ambiente, como los materiales de fuentes renovables (Weber *et al.*, 2002).

Entre los polímeros naturales, el almidón es considerado un buen candidato para el desarrollo de películas biodegradables porque forma una matriz continua, es económico, tiene amplia disponibilidad, es renovable y relativamente fácil de procesar (Bertuzzi *et al.*, 2007; Talja *et al.*, 2007). Por eso se han realizado numerosos trabajos para desarrollar polímeros a base de almidón con el fin de reducir al menos parcialmente el uso de polímeros tradicionales, y su impacto ambiental, además de buscar otras aplicaciones.

Las películas a base de almidón presentan buenas propiedades barrera al oxígeno (Dole *et al.*, 2004), al dióxido de carbono y a lípidos, además de biodegradabilidad y compostabilidad. Pese a esto, el almidón tiene poca capacidad de procesamiento y presenta inconvenientes como su fuerte carácter hidrofílico y pobres propiedades mecánicas al compararlo con los polímeros sintéticos convencionales (Teixeira *et al.*, 2009). Todo ello limita su uso en el envasado de alimentos, por lo cual la mejora de estas características es importante. Se han utilizado diferentes métodos para mejorar las limitaciones del almidón, entre ellas, la modificación química, la plastificación y la mezcla con otros polímeros y/o aditivos. En cuanto a los plastificantes, deben ser compatibles con el polímero generando una mezcla homogénea sin separación de fases (Mali *et al.*, 2002) y al incluirse en la matriz, mejorar las propiedades mecánicas y térmicas del polímero. Además, tanto la temperatura de transición vítrea como la del procesado disminuyen al incluir un compuesto plastificante en la matriz polimérica.

Se han utilizado gran variedad de plastificantes con el almidón (Ma y Yu 2004; Ma *et al.*, 2006; Zhang y Han 2006a, 2006b, 2008; Teixeira *et al.*, 2007). De todos ellos, los polioles, y concretamente el glicerol y sorbitol son los que generalmente han presentado mejores resultados (Mali *et al.*, 2002; Sothornvit y Krochta 2005), sin embargo una desventaja del uso de plastificantes de bajo peso molecular, es la pérdida de las propiedades mecánicas del film con el tiempo (retrogradación) (Ottenhof *et al.*, 2005) causado por los cambios estructurales provocados por la pérdida del plastificante. Por tanto es importante desarrollar films de almidón con propiedades estables durante el almacenamiento (Wang *et al.*, 2003).

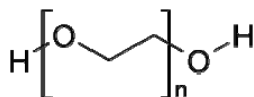
El uso de un segundo polímero, como los poliésteres alifáticos, el alcohol de polivinilo (PVA) o los biopolímeros, es otra opción para mejorar las limitaciones del almidón. Entre los poliésteres, se incluyen los poli ( $\beta$ -hidroxialcanoatos) (PHA), polilactida (PLA) y poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL). La PCL (Figura 1) es un polímero lineal, hidrófobo y parcialmente cristalino, que posee buenas propiedades mecánicas como una alta flexibilidad. Su elongación al punto de fractura y la resistencia a la tracción es del 1100% y el 33 MPa respectivamente. (Matzinos *et al.*, 2002).



**FIGURA 1.** Estructura química de la policaprolactona

Muchos autores han estudiado las mezclas entre almidón y PCL (Avella *et al.*, 2000; Averous *et al.*, 2000; Matzinos *et al.*, 2002; Singh *et al.*, 2003; Wu, 2003; Ortega-Toro *et al.*, 2015), mostrando que algunos problemas de los films de almidón, como su baja elasticidad y su alta sensibilidad al agua se ven mejoradas con la adición de PCL a la matriz de almidón incluso a baja concentración (Averous *et al.*, 2000). Sin embargo, el principal problema de la mezcla de almidón/PCL es la débil adhesión entre los polímeros debido a su diferente polaridad, obteniendo un film con propiedades deficientes, especialmente cuando el contenido de PCL es elevado (Ortega-Toro *et al.*, 2015). De hecho su mezcla es inmiscible presentando separación de fases (Avella *et al.*, 2000). En este caso, el uso de compatibilizadores podría aumentar sus interacciones y mejorar sus propiedades.

Los compatibilizadores deben tener una actividad interfacial entre los polímeros heterogéneos. Por ello, se incorporan a la matriz componentes anfifílicos de bajo peso molecular (Yolesahachart & Yoksan, 2011), ionómeros (Landreau *et al.*, 2009) o un tercer polímero miscible parcialmente en los dos componentes que formen el film. Considerando la tercera opción, en este estudio se utiliza el polietilenglicol (PEG) como compatibilizador de la mezcla almidón/PCL. El PEG es un polímero con buenas propiedades lubricantes y formadoras de films (Dhawan *et al.*, 2005). Es un oligómero y/o polímero con una estructura repetitiva de  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  y con dos grupos hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) finales, con lo que puede ser afín al almidón por su carácter hidrofílico. La estructura química del PEG se muestra en la Figura 2. Además el PEG tiene excelentes propiedades mecánicas con lo que es probable que pueda mejorar las del almidón.



**FIGURA 2.** Estructura química del polietilenglicol

En los estudios de Kondo y Sawatari (1994) y Tuncer *et al.* (2005), se observó que los grupos hidroxilos de la celulosa, la metilcelulosa y del alginato de sodio pueden formar puentes de hidrógeno con el grupo éter del PEG. Por lo que almidón también podría formar puentes de hidrógeno con el grupo éter del PEG. Existen estudios sobre films a base de PEG y almidón (Pielichowska y Pielichowski, 2010; Jagadish y Raj, 2011). Sin embargo, no existen estudios sobre films a base de almidón y PEG. Por otra parte la incorporación de PEG a la mezcla podría aportar cierta compatibilidad entre el almidón y la PCL. Según Kim *et al.* (2000), en su estudio sobre el efecto de peso molecular del PEG en las propiedades mecánicas de films de almidón/PCL/PEG, observó que el PEG parecía situarse en la interfase de los dos polímeros interactuando con las dos fases inmiscibles y por tanto estabilizando la mezcla. Kim *et al.* (2000), concluyeron en su estudio que existía una interacción específica entre el grupo carbonil de la PCL y los grupos éter del PEG.

El objetivo de esta investigación es evaluar la influencia de la adición de PEG como posible plastificante y/o compatibilizador sobre las propiedades estructurales, térmicas y fisicoquímicas de films biodegradables a base de almidón de maíz y PCL elaborados mediante moldeo por compresión, evaluando el cambio de sus propiedades durante el tiempo de almacenamiento.

## **2. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.1. Materiales**

Para la elaboración de los films se utilizó almidón de maíz suministrado por Roquette S.A. (Laisa, España), glicerol suministrado por Panreac Química S.A. (Castellar del Vallés, Barcelona), polietilenglicol (PEG) y policaprolactona (PCL) suministrado por Aldrich Chemistry (Sigma-Aldrich Co. LLC Madrid, España). Los pesos moleculares del PEG y la PCL fueron 4000 y 80000 respectivamente. Para el acondicionamiento de los films se utilizó nitrato de magnesio 6-hidrato y pentóxido de fósforo suministrado por Panreac Química, S.A. (Castellar del Vallés, Barcelona, España)

### **2.2. Diseño y preparación de las formulaciones**

Se prepararon dos formulaciones control S (almidón y glicerol) y PCL puro, y cinco formulaciones mezcla con diferente proporción de S-PCL-PEG, la PCL se agregó a 0, 5 y 10% respecto al almidón y el PEG a 0 y 2% respecto al almidón contenido en la formulación (S-PEG<sub>2</sub>: 2% de PEG sin PCL; S-PCL<sub>5</sub>: 5% de PCL sin PEG; S-PCL<sub>5</sub>-PEG<sub>2</sub>: 5% de PCL y 2% de PEG; S-PCL<sub>10</sub>: 10% de PCL sin PEG y S-PCL<sub>10</sub>-PEG<sub>2</sub>: 10% de PCL y 2% de PEG). El glicerol se adicionó a

todas las formulaciones manteniendo una proporción de almidón:glicerol de 1:0.3

Las formulaciones se obtuvieron mezclando la cantidad necesaria de cada componente para obtener 40 g de mezcla. Las mezclas se prepararon disolviendo primero el PEG y el glicerol en agua, posteriormente se agregó el almidón a la disolución acuosa y finalmente se añadió la PCL.

### **2.3. Obtención de los films**

Para la obtención de los films, se utilizó una mezcladora  $\mu$ -Scientific de doble rodillo de sobremesa (Modelo LRM-M-100, 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 intensidades más altas 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, de acuerdo a la metodología planteada por Ortega-Toro *et al.* (2014).

El proceso de mezclado se realizó durante 30 min utilizando espátulas propias del equipo para asegurar, la disrupción y fusión de los gránulos almidón de maíz. Posteriormente, se almacenaron las masas durante 72 h a 25 °C y 53 % de humedad relativa (HR). Transcurrido ese tiempo, se realizó el prensado de la masa en una prensa hidráulica  $\mu$ -Scientific de sobremesa (Modelo LP20, Labtech Engineering, Tailandia). Primero se precalentó la mezcla durante 5 min y luego se realizó el prensado en dos etapas, la primera a 50 bares de presión durante 2 min y la segunda a 150 bares durante 6 min, para finalizar con una etapa de enfriamiento durante 3 min (Ortega-Toro *et al.*, 2014). Se obtuvieron un mínimo de 10 films por cada formulación, para su análisis a tiempo inicial (ti) y final (tf) (1 y 5 semanas de almacenamiento respectivamente). Los análisis descritos a continuación se realizaron con los films acondicionados durante 1 y 5 semanas a 25°C y 53 % de HR, a excepción de las observaciones microscópicas y propiedades térmicas, las cuales se realizaron con films acondicionados durante 1 semana ó 1 y 5 semanas en condiciones cercanas a 0% de HR utilizando pentóxido de fósforo.

### **2.4. Caracterización de los films**

#### **2.4.1. PROPIEDADES NANO-Y MICRO-ESTRUCTURALES**

##### **2.4.1.1 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM) Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)**

El análisis de las propiedades microestructurales de los films se realizó a través de SEM. Se obtuvieron imágenes transversales y superficiales de los films mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-5410 (Japón). La topografía superficial de los films se analizó por AFM por medio de un microscopio de fuerza atómica (Multimode 8, Bruker AXS, Santa Barbara, USA) con un controlador electrónico NanoScope® V en modo Peak-Force QNM. De acuerdo con el método ASME B46.1 (1995), se calcularon la rugosidad promedio, la rugosidad cuadrática media y el factor de rugosidad,

parámetros relacionados con la rugosidad de la superficie en cada imagen tridimensional obtenida.

#### 2.4.1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Para observar los espectros de difracción de rayos X de los films acondicionados a 25 °C y 53% HR durante 1 y 5 semanas, se utilizó un difractómetro (XRD, Bruker AXS/D8 Advance) trabajando con un objetivo de cobre fijado a 40 kV y 40 mA, con cámaras de 1 mm, 8 mm y un filtro de níquel. Los patrones de difracción se registraron a ángulos  $2\theta$  entre 5° y 30° en muestras de 4 x 4 cm. En cada difractograma se incluye la intensidad del pico más alto. Se siguió la metodología planteada por Ortega-Toro *et al.* (2014).

#### 2.4.1.3. ESPECTROSCOPÍA INFRAROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Para el estudio de las interacciones moleculares entre los componentes que forman el film, se utilizó la espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier en modo de Reflectancia Total Atenuada (ATR-FTIR). Para ello se utilizó un espectrofotómetro Tensor 27 mid-FTIR Bruker (Bruker, Karlsruhe, Alemania) equipado con una celda óptica de platino ATR y un detector RT-Dia TGS (Bruker, Karlsruhe, Alemania). El diafragma y el escaneo fueron de 4 mm y 10 kHz respectivamente. Se realizaron 100 barridos a cada muestra usando aire como referencia. Se consideraron longitudes de onda entre 4000 y 800  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Para el tratamiento de los datos se utilizó el software OPUS (Bruker, Karlsruhe, Germany), realizando un suavizado con un algoritmo Savitsky-Golay de 9 puntos, una corrección de la línea base elástica de 200 puntos y finalmente una normalización a los espectros de las muestras obtenidos.

#### 2.4.1.4. ANÁLISIS TÉRMICO

Para conocer el comportamiento térmico de los films acondicionados a 25 °C y 0% de HR a tiempo inicial y final, se empleó un calorímetro diferencial de barrido (DSC 1 Star<sup>e</sup> System, Mettler-Toledo Inc., Suiza). Los termogramas fueron obtenidos usando doble barrido de calentamiento comprendido desde 25 a 160 °C utilizando una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. En el primer barrido de calentamiento se evaporó el exceso de agua y se determinaron los parámetros de fusión de PCL: la temperatura de fusión ( $T_m$ ) y la entalpia de fusión ( $\Delta H_m$ ); mientras que en el segundo barrido se determinó la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del almidón en el punto medio.

#### 2.4.2. ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO

##### 2.4.2.1. GROSOR Y EXTENSIBILIDAD DE LOS FILMS

El grosor de las películas se determinó con un micrómetro electrónico digital (Palmer–Comecta, Spain, +/-0.001 mm) en 6 posiciones aleatorias. Por otro lado se determinó la extensibilidad de los films, entendiéndose como el área

por unidad de masa ocupada por los films después del prensado expresando los resultados en  $\text{cm}^2/\text{g}$  film.

#### 2.4.2.2. PROPIEDADES MECÁNICAS

Las propiedades mecánicas de los films fueron determinadas con una prensa universal de ensayos (TA.XT.plus model, Stable Micro Systems, Haslemere, Inglaterra) de acuerdo al método estándar D882 (ASTM, 2001). Para cada formulación, se cortaron 10 muestras rectangulares (25 mm por 100 mm). Éstas se colocaron en pinzas para ensayos de extensión (modelo A/TG, Stable Micro Systems, Haslemere, Inglaterra). La separación inicial de las pinzas y la velocidad de elongación del film fueron 50 mm y  $10 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , respectivamente. Las curvas fuerza-distancia obtenidas en el ensayo se transformaron en curvas de tensión ( $\sigma$ )-deformación de Henky ( $\epsilon_H$ ) con el fin de obtener los parámetros módulo de elasticidad (EM), tensión de fractura (TS) y deformación en el punto de fractura (E).

#### 2.4.2.3. PROPIEDADES BARRERA

La permeabilidad al vapor de agua (WVP) de los films se determinó mediante una modificación del método gravimétrico E96-95 (ASTM, 1995) (Fabra *et al.*, 2008). Para determinar la permeabilidad al oxígeno de los films (OP), se utilizó un equipo Ox-Tran 1/50 (Mocon, Minneapolis, USA) a una temperatura de 25 °C y 53 % HR. Se consideró el método estándar D3985-95 (ASTM, 2002) para realizar al menos 3 medidas por formulación.

#### 2.4.2.4. CONTENIDO DE HUMEDAD ( $X_w$ ) Y SOLUBILIDAD DEL FILM EN AGUA

Los films acondicionados a 25 °C y 53% HR durante 1 y 5 semanas fueron sometidos a un secado 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 para ajustar a 0% HR aprox. y 25 °C durante 2 semanas. Los datos reportados representan la media de 3 muestras.

Para la prueba de solubilidad en agua se depositaron las muestras en agua bidestilada en una proporción film:agua de 1:10, 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 introdujeron en un desecador con pentóxido de fósforo a 25 °C durante 15 días para eliminar el agua ligada. Se tomó el peso inicial y final de la muestra, siendo la diferencia la masa de film disuelta en agua.

#### 2.4.2.5. 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 (Ti) de los films 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 un ángulo de incidencia de 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 cada uno por triplicado. 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.

## **2.5 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 %.

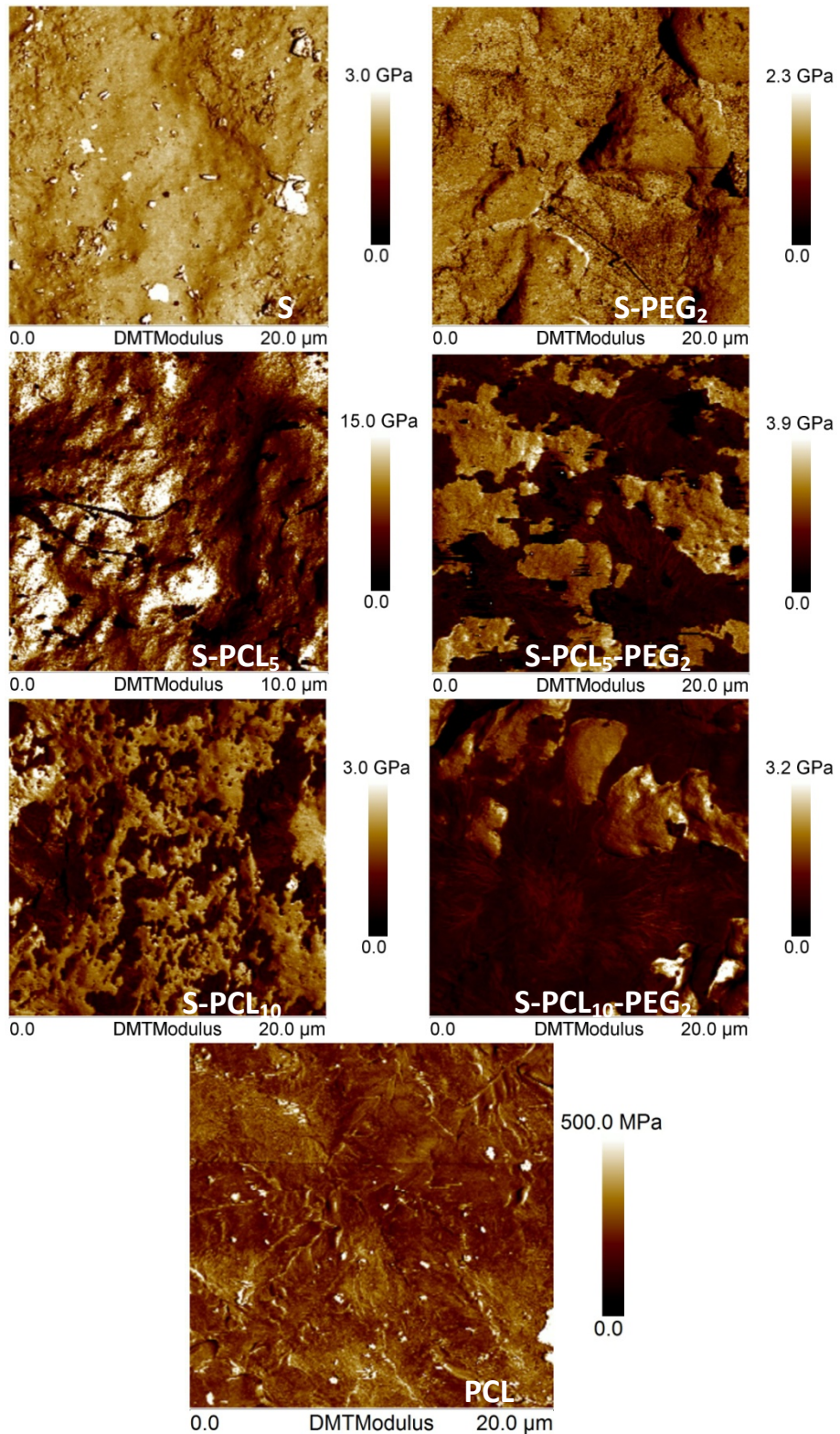
## **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **3.1. Propiedades nano- y micro-estructurales**

#### **3.1.1. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

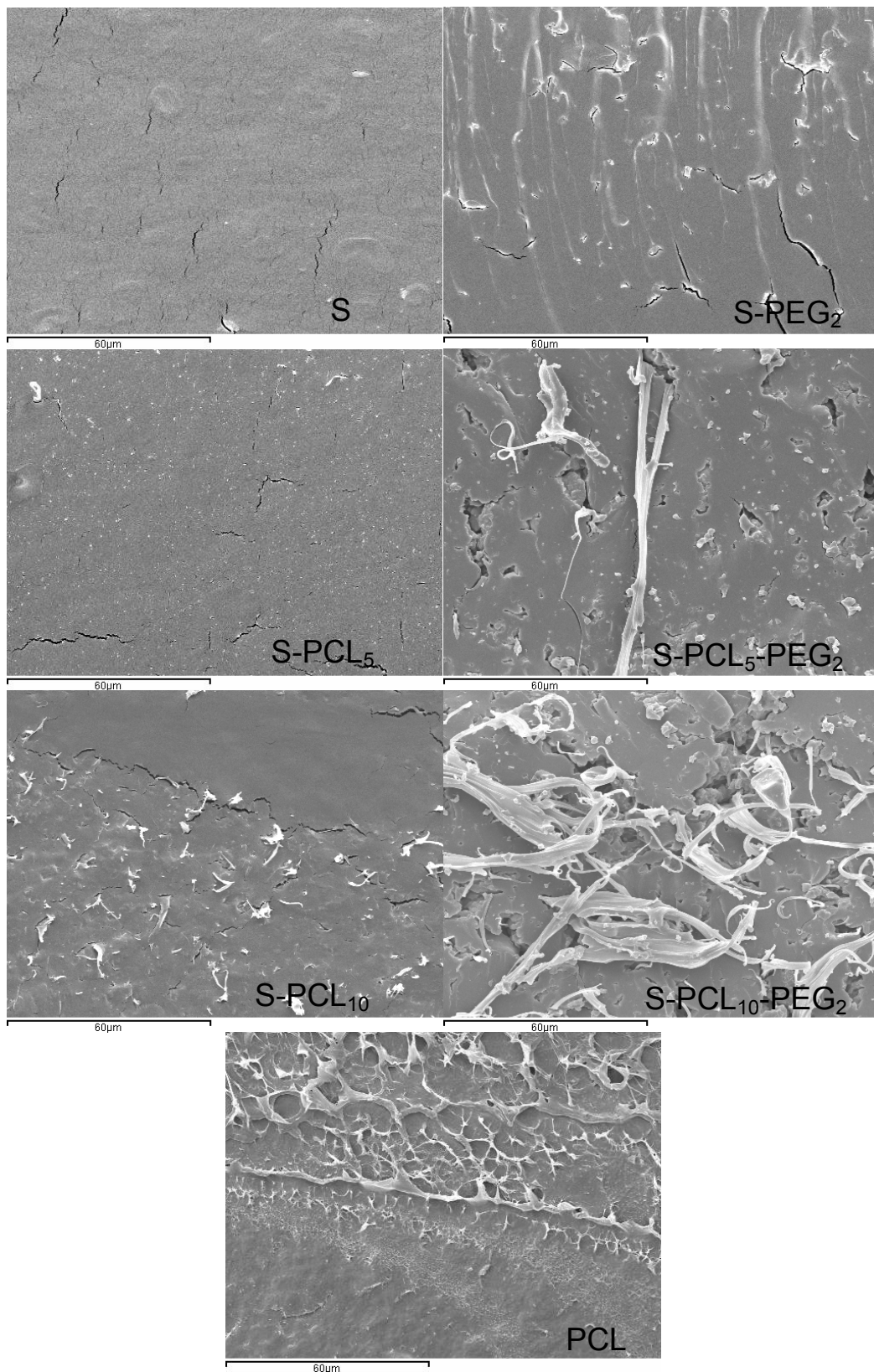
Es importante estudiar la morfología de los films debido a que muchas de sus propiedades dependen de ella. En muchos casos el menor componente del film forma la fase dispersa mientras que el mayor componente forma la fase continua. La morfología del film depende de parámetros como la naturaleza de los polímeros, la composición y también de las condiciones de proceso (Matzinos *et al.*, 2002). La Figura 3 muestra las imágenes obtenidas por AFM para las formulaciones control (S y PCL) y las diferentes mezcla estudiadas. Se observa que las formulaciones puras presentan una matriz continua y homogénea. Cuando se añade PEG a la matriz de almidón, se obtiene una matriz menos homogénea respecto a la del almidón y además menos rígida por la presencia de zonas con menor DMT Modulus.

Cuando se adiciona PCL a la matriz de almidón, se observa claramente la heterogeneidad de las fases. En la formulación S-PCL<sub>5</sub>, la PCL aparentemente tiene mejor distribución en la matriz de almidón, presentando zonas con mayor rigidez debido a la cristalinidad de la PCL. La separación de fases es más evidente en la formulación S-PCL<sub>10</sub>, al estar ésta en mayor proporción. Por último, al adicionar PEG a las mezclas (S-PCL), las matrices se vuelven mucho más heterogéneas presentando una clara separación de fases entre los polímeros. Estas formulaciones son mucho más blandas debido al efecto plastificante del PEG, afectando directamente a sus propiedades mecánicas.



**FIGURA 3.** Imágenes AFM de las formulaciones estudiadas a 0% HR y 25°C durante 1 semana de almacenamiento.

La Figura 4 muestra las micrografías por SEM de la sección transversal para las formulaciones control (S y PCL) y las diferentes mezclas.



**FIGURA 4.** Micrografías SEM de la sección transversal de las formulaciones estudiadas a 0% HR y 25 °C durante 1 semana de almacenamiento.

Se observa que las formulaciones control presentan matrices continuas y homogéneas, mientras que en las mezclas se observa la heterogeneidad de la

matriz polimérica. En la muestra S-PEG<sub>2</sub>, se observa también una matriz continua aunque más frágil, por la presencia de las grietas.

Cuando se adiciona PCL a la matriz de almidón, en la formulación S-PCL<sub>5</sub>, se observa una dispersión homogénea de la PCL. Esto indica que existe cierta miscibilidad entre el almidón y la PCL. Esta matriz presenta grietas, mostrando que la matriz es más frágil que S. Sin embargo, en el caso de la formulación S-PCL<sub>10</sub>, se observa una matriz heterogénea, presentando separación de fases más evidente, sugiriendo que a este porcentaje de PCL se sobrepasa el límite de miscibilidad posible entre los materiales poliméricos Ortega-Toro *et al.* (2015).

La adición de PEG a las mezclas, aparentemente, acentúa la inmiscibilidad entre los dos polímeros. Las micrografías muestran separación de fases con una distribución aleatoria de la PCL en la matriz de almidón. También se observan cavidades y grietas en la matriz indicando que la estructura no es continua, por lo tanto muy frágil. En estas muestras, el PEG, por su carácter hidrofílico (HLB: 18.5) (Cao y Aita, 2013; Kohle *et al.*, 2014) es más afín al almidón, limitando las interacciones del almidón con la PCL.

### 3.1.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

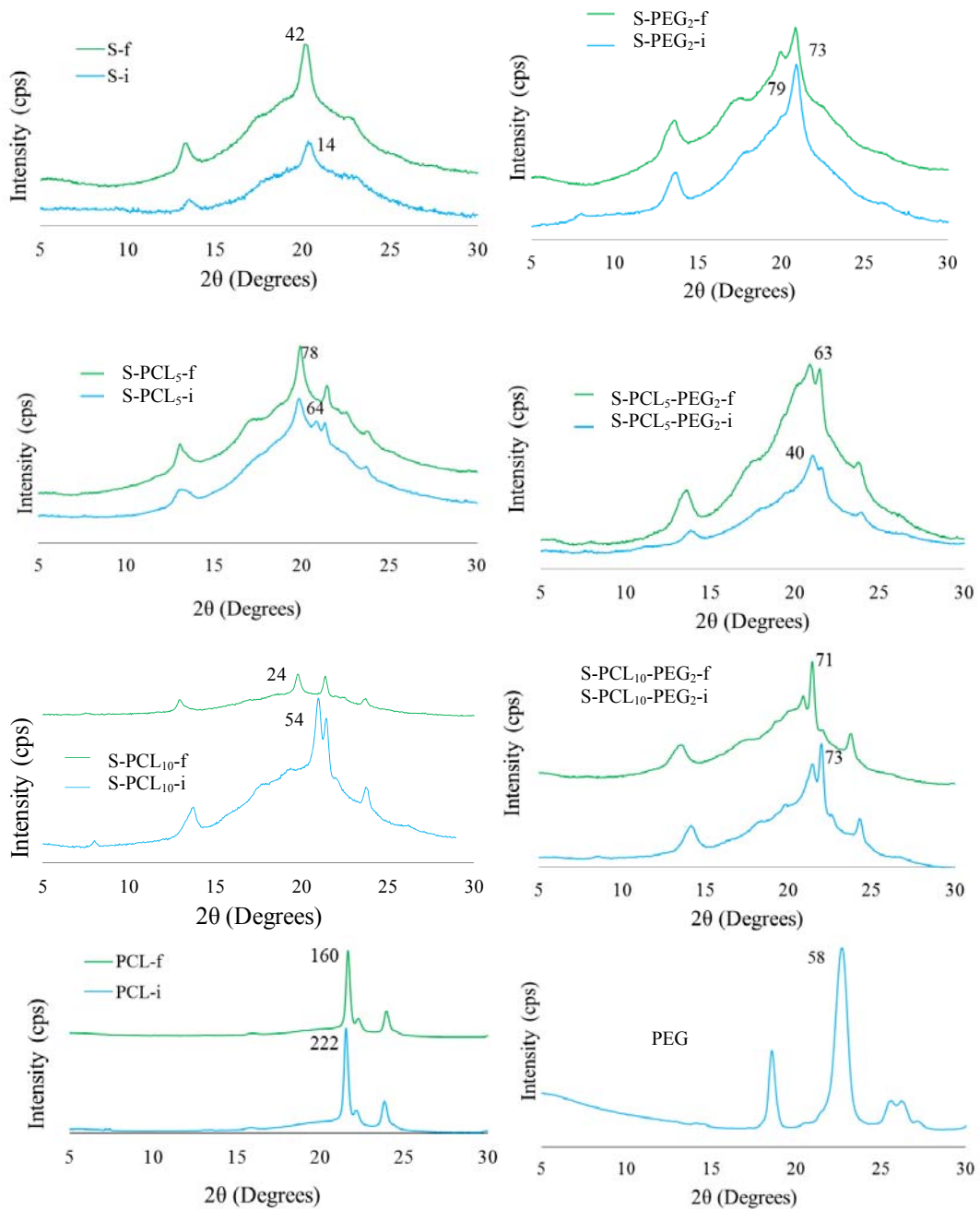
La Figura 5 muestra los espectros de difracción de rayos X obtenidos para los componentes puros (S, PCL y PEG) y las diferentes mezclas a tiempo inicial y final. El almidón contiene amilosa y amilopectina, polímeros lineal y ramificado respectivamente, además de pequeñas cantidades de constituyentes no carbohidratos, como lípidos y proteínas. El almidón nativo está formado por gránulos semicristalinos de 5-25  $\mu\text{m}$ , mayoritariamente con forma poliédrica (Matzinos *et al.*, 2002). La difracción de rayos X se utiliza para el estudio de la cristalinidad del almidón, la cual clasifica los diferentes polimorfismos como tipo A B o C, presentando cada uno diferentes patrones de difracción. Las estructuras más observadas son la A y B, asociadas principalmente a almidones de cereales mientras que la estructura C, que es una forma intermedia entre A y B, se asocia principalmente a almidón de guisante, judías y tubérculos (Wu y Sarko, 1978; Blanshard, 1987; Colonna *et al.*, 1987). El procesado del almidón reduce la cristalinidad y se forman nuevas estructuras apareciendo nuevos picos como el localizado a  $2\theta$ : 13.5° atribuido a la formación de complejos entre la amilosa y la fracción lipídica del almidón (Guilbort *et al.*, 1985).

En el espectro del almidón se observan las formas cristalinas típicas de la amilosa V a  $2\theta$ : 7°, 14°, 20° aprox. (Lesmes *et al.*, 2009). En el difractograma de la PCL se aprecia que los picos son más finos e intensos, lo que refleja el mayor tamaño de las zonas cristalinas, concretamente a  $2\theta$ : 22° y 24° (Mark, 1999), y no se observa la respuesta de la zona amorfa de forma acentuada. Por último, en el difractograma del PEG, también se observan dos picos finos e intensos a  $2\theta$ : 19° y 39° (Jagadisich *et al.*, 2012), reflejando también la cristalinidad del PEG.

Al añadir PCL a la matriz de almidón, en el difractograma aparecen los picos característicos de la PCL mientras que los picos típicos del almidón se hacen más tenues, llegando a enmascarar el pico del almidón a  $2\theta$ : 20°, por su baja intensidad respecto al pico de la PCL, diferenciando únicamente el pico a  $2\theta$ :

14° del almidón. Resultados similares fueron observados por Ortega-Toro *et al.* (2015). Al añadir PEG a la matriz de almidón se observa el pico característico del PEG a 2θ: 23°, atenuando también el pico característico del almidón a 2θ: 20°. En las mezclas con PCL y el PEG se observa un efecto similar al descrito para cada uno de ellos separadamente.

En cuanto al tiempo de envejecimiento, se observa un aumento en la intensidad de algunos picos debido al reordenamiento molecular del almidón y a una posible cristalización del PEG durante el almacenamiento, los cambios son especialmente notables en la formulación S, sin PEG ni PCL.

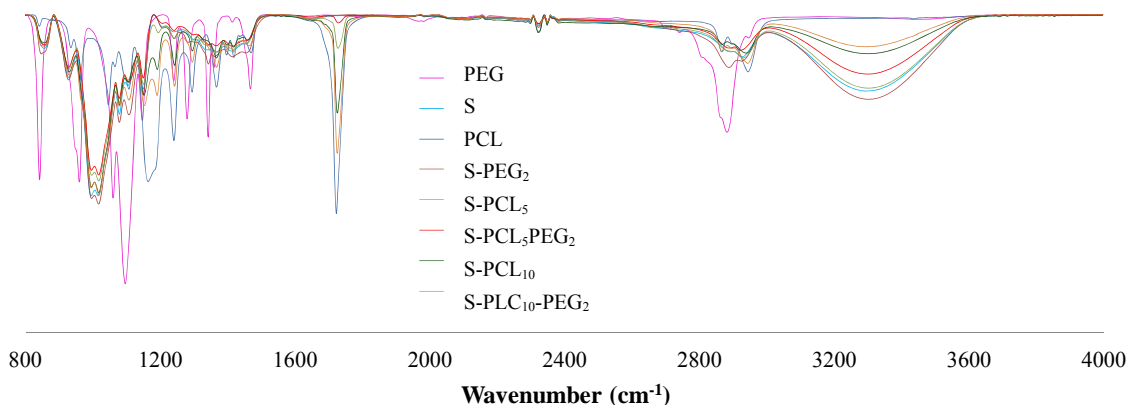


**FIGURA 5.** Patrones de difracción de rayos-X de las formulaciones estudiadas a tiempo inicial (parte inferior) y tiempo final (parte superior). Se indica el valor de intensidad del pico máximo.

### 3.1.3. ESPECTROSCOPIA INFRAROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

La espectroscopia FTIR proporciona información sobre las interacciones moleculares, y por ello es útil para detectar la existencia de puentes de hidrógeno u otras interacciones específicas entre polímeros que forman el film. El almidón es un polímero muy hidrofílico, por tener 3 grupos hidroxilos por unidad monomérica, por lo cual puede formar fácilmente puentes de hidrógeno. Si el PEG o la PCL fueran miscibles al menos parcialmente con el almidón, se formarían puentes de hidrogeno y la estructura conformacional de éste cambiará (Kim *et al.*, 2009; Yu *et al.*, 2013) ó si se presentan otro tipo de interacciones se podría apreciar mediante un cambio de longitud de onda de un pico específico.

En la Figura 6 se observan los espectros de las formulaciones estudiadas, donde se pueden identificar las bandas características de cada componente. En el espectro de la PCL se pueden observar las bandas correspondientes a la vibración en extensión del grupo carbonilo C=O a  $1727\text{ cm}^{-1}$  y del enlace éter –C–O–C– a  $1170\text{ cm}^{-1}$  y  $1240\text{ cm}^{-1}$  (Elzein *et al.*, 2004). En cuanto al PEG, se puede distinguir las bandas a  $847\text{ cm}^{-1}$  y a  $2894\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al enlace éter –C–O–C y a la vibración en extensión de los grupos metileno, respectivamente (Jagadish *et al.*, 2012). Por último, en el espectro del almidón se puede observar la banda característica de la vibración-extensión de los grupos hidroxilo –OH en la región  $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  (Yu *et al.*, 2013).



**FIGURA 6.** Espectros FTIR obtenidos de las formulaciones estudiadas a una semana de almacenamiento a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  y 53% HR.

En la Tabla 1 se presentan los valores de longitud de onda de los picos característicos de los diferentes grupos químicos, presentes en los componentes que forman el film, que podrían establecer alguna interacción entre ellos y así favorecer la formación del film.

En los espectros FTIR de las mezclas no aparecen nuevos picos que pudieran resultar de la formación de enlaces químicos, sin embargo, se aprecia el desplazamiento de algunas bandas respecto a la formulaciones control, sugiriendo la existencia de nuevas interacciones moleculares entre los compuestos (Yu *et al.*, 2013).

**TABLA 1.** Valores de longitud de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) de los picos característicos de diferentes grupos químicos.

Films	C–O–H st (1330-1050)	C=O st (1790-1650)	-C–H st (3000-2840)	–OH st (3650-3200)
S	1149.5	---	2925.9	3300
S-PEG <sub>2</sub>	1145.7	---	2881.6	---
S-PCL <sub>5</sub>	1149.5	1726.2	2929.8	3300
S-PCL <sub>5</sub> -PEG <sub>2</sub>	1149.5	1728.2	2922.1	3298
S-PCL <sub>10</sub>	1151.5	1724.3	2939.4	3300
S-PCL <sub>10</sub> -PEG <sub>2</sub>	1151.5	1724.3	2943.3	3300
PCL	---	1722.4	2943.3	---
PEG	1149.5	---	2887.4	---

La banda correspondiente al grupo alcohol C–O–H presenta un pico en la longitud de onda  $1149.5 \text{ cm}^{-1}$ , observado en los espectros del PEG y del almidón. Solo se observa un ligero desplazamiento de dicho pico al adicionar PCL a un 10% a la matriz de almidón. En cuanto a la adición del PEG a la matriz de almidón, se presenta un movimiento más acusado de la banda, mientras que en las mezclas no se observa ningún desplazamiento. Respecto a la banda del grupo carbonilo C=O, característica de la PCL, se observa mayor desplazamiento a medida que disminuye el porcentaje de PCL en la matriz de almidón. Esto puede deberse a que con menor proporción de PCL, la mayor parte de grupos carbonilos interaccionan con las cadenas de almidón, desplazándose la banda de forma efectiva, mientras que con mayor proporción de PCL una parte de los grupos carbonilo no interaccionan, siendo la respuesta promedio del pico más similar a la de la PCL pura. Además, cuando se añade PEG a la formulación que contiene un 5% de PCL se puede observar un desplazamiento adicional que sugiere la interacción de algunos carbonilos con los grupos oxi (-O-) del PEG. Kim *et al.* (2000), en su estudio sobre el efecto de peso molecular del PEG en las propiedades mecánicas de films de almidón/PCL/PEG, observó un desplazamiento de la banda del grupo C=O, debido a la interacción entre el grupo carbonilo de la PCL y los grupos éter del PEG. Por tanto, en la muestra S-PCL<sub>5</sub>-PEG<sub>2</sub> puede existir interacción entre los tres polímeros. En la banda correspondiente a los grupos metileno (-C-H) no se observa una tendencia clara respecto a la composición de las formulaciones. La banda correspondiente a la vibración de los grupos hidroxilo –OH no presenta desplazamiento excepto en el caso de S-PCL<sub>5</sub>-PEG<sub>2</sub>. Los resultados concuerdan con lo observado por Yu *et al.*, 2013 para esta banda, en su estudio sobre films a base de PEG y almidón plastificado preparados por extrusión, debido a que la utilización de glicerol limitó las interacciones por puentes de hidrogeno que se pudieran presentar entre el almidón y el PEG (Yu *et al.*, 2013). Otros estudios sobre films a base de PEG y almidón, sin utilizar el glicerol como plastificante, confirman la interacción entre los dos polímeros (Kim *et al.*, 2009; Jagadich y Raj, 2011 y Jagadich *et al.*, 2012) observando un desplazamiento en la banda de los –OH, por la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de PEG y el almidón.

### 3.1.4. ANÁLISIS TÉRMICO

La Tabla 2 muestra los valores de las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) del almidón, la temperatura de fusión ( $T_m$ ) y entalpia de fusión ( $\Delta H_m$ ) de la PCL para los films acondicionados durante 1 y 5 semanas a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y 0% HR.

**TABLA 2.** Propiedades térmicas de las formulaciones estudiadas. Valores medios (desviación estándar).

Formulación	Transición vítrea		Fusión en el primer barrido			
			Tiempo inicial		Tiempo final	
	Tg midpoint	$\Delta C_p$	Tm peak	$\Delta H_m$ (J/g PCL)	Tm peak	$\Delta H_m$ (J/g PCL)
S	126.0 (0.3) <sup>e</sup>	0.112 (0.002) <sup>c</sup>	---	---	---	---
S-PEG <sub>2</sub>	102.1 (0.8) <sup>a</sup>	0.028 (0.008) <sup>ab</sup>	---	---	58.4 (0.5) <sup>b</sup>	*53 (2) <sup>a</sup>
S-PCL <sub>5</sub>	108.4 (0.7) <sup>c</sup>	0.042 (0.003) <sup>b</sup>	56.2 (0.5) <sup>a1</sup>	72.0 (0.6) <sup>a1</sup>	57.1 (0.4) <sup>a1</sup>	78.6 (1.5) <sup>b2</sup>
S-PCL <sub>5</sub> -PEG <sub>2</sub>	104.4(1.2) <sup>b</sup>	0.03 (0.003) <sup>ab</sup>	56.0 (0.2) <sup>a1</sup>	70 (3) <sup>a1</sup>	57.5 (0.2) <sup>a2</sup>	76.6 (0.8) <sup>b2</sup>
S-PCL <sub>10</sub>	114.5 (0.7) <sup>d</sup>	0.17 (0.02) <sup>d</sup>	62.4 (0.7) <sup>c1</sup>	72.4 (0.4) <sup>a1</sup>	63.9 (0.6) <sup>c1</sup>	81.9 (1.0) <sup>c2</sup>
S-PCL <sub>10</sub> -PEG <sub>2</sub>	103.7 (0.4) <sup>b</sup>	0.013 (0.002) <sup>a</sup>	57.6 (0.2) <sup>b1</sup>	71.3 (1.4) <sup>a1</sup>	58.33 (0.04) <sup>b2</sup>	76.9 (1.3) <sup>b2</sup>
PCL	---	---	63.5 (0.6) <sup>d1</sup>	72.8 (1.4) <sup>a1</sup>	63.7 (0.6) <sup>c1</sup>	82.2 (1.5) <sup>c2</sup>

\*J/g PEG

Diferentes letras superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre formulaciones ( $p < 0.05$ ).

Diferentes números superíndices dentro de la misma fila indican diferencias significativas entre formulaciones ( $p < 0.05$ ).

Se observan diferencias significativas ( $p < 0.05$ ) en la T<sub>g</sub> del almidón en las formulaciones analizadas. Al añadir PCL a la matriz de almidón se observa una disminución en la T<sub>g</sub>, siendo más acusada en la formulación S-PCL<sub>5</sub> que en la S-PCL<sub>10</sub>. Esto puede deberse a que, en la primera, existe cierta miscibilidad entre los dos polímeros al producirse mayores interacciones entre los grupos químicos de las moléculas, mientras que en la formulación S-PCL<sub>10</sub>, esta disminución no es tan acusada por estar la PCL en mayor proporción y sobrepasar en mayor proporción el límite de miscibilidad entre los dos polímeros. La incorporación del PEG disminuye de forma más marcada la T<sub>g</sub> del almidón si se compara con el efecto de la PCL, debido a que el PEG aumenta la movilidad molecular por su efecto plastificante. Además por su carácter hidrofílico es más afín con la matriz de almidón que la PCL.

La adición del PEG a las mezclas también redujo significativamente ( $p < 0.05$ ) los valores de T<sub>g</sub>. Pero se puede observar que la depresión de la T<sub>g</sub> en las mezclas se debe más al efecto del PEG que de la PCL, ya que los valores de la T<sub>g</sub> de las mezclas son muy similares al valor de T<sub>g</sub> de S-PEG. Esto se puede explicar si al añadir PEG a las mezclas, por su mayor afinidad química, desplaza a la PCL, provocando así una mayor separación de fases almidón PCL, al disminuir las posibles interacciones entre las cadenas del almidón y las de PCL. Este efecto puede observar en las micrografías del SEM.

Respecto a la temperatura de fusión T<sub>m</sub> y entalpía  $\Delta H_m$  de la PCL, también se observan diferencias significativas ( $p < 0.05$ ) entre las formulaciones estudiadas. Teniendo en cuenta que las temperaturas de fusión del PEG y de la PCL son cercanas, 60-80 °C (Jagadish *et al.*, 2012) y 61-65°C (Averrous *et al.*, 2000; Matzinos *et al.*, 2002) respectivamente, en los endotermos obtenidos se observa el solapamiento de los dos picos. Por lo que en las mezclas es difícil analizar la contribución de cada compuesto al endotermo de fusión y por tanto se dificulta la asignación de los valores de T<sub>m</sub> y  $\Delta H_m$ . Los valores de la tabla 2 corresponden a la mezcla de ambos compuestos.



La adición de PCL a la matriz de almidón, reduce la  $T_m$  de la PCL de forma significativa ( $p < 0.05$ ) en la formulación S-PCL<sub>5</sub>, indicando que hay cierta miscibilidad de almidón en PCL. Sin embargo el cambio de  $T_m$  registrado en la muestra S-PCL<sub>10</sub> es menor, en coherencia con la mayor separación de fases almidón-PCL, previamente descrita para esta proporción de PCL (Averrous et al., 2000; Matzinos *et al.*, 2002). La mayor proporción de PCL libre (sin interaccionar con las cadenas de almidón) hace que el pico sea más próximo al del compuesto puro.

La  $\Delta H_m$  de las mezclas, referidas en J/g de PCL, no presenta ninguna disminución por el efecto de mezcla, lo que indica que los componentes no tienen un efecto inhibitorio de la cristalización.

Respecto al tiempo, hay cambios significativos en  $T_m$  de las mezclas que contienen PEG ya que existe cierta cristalización de éste con el tiempo. Esto podría explicarse si, asociado a la retrogradación del almidón, el PEG forma su propia fase cristalina en la matriz. Aytunga & Ferhunde, en su estudio de films a base de almidón de patata y metilcelulosa/carbometilcelulosa con glicerol y PEG como plastificantes, relacionó la presencia del endotermo de fusión del PEG con una separación de fases parcial del PEG en la matriz.

En cuanto a  $\Delta H_m$  se observa que la correspondiente a la PCL y la formulación S-PCL<sub>10</sub>, son similares, indicando que la estructura cristalina en la formulación control es similar a la de la mezcla. Sin embargo, la  $\Delta H_m$  de la muestra S-PCL<sub>5</sub> es menor respecto a la de la PCL, coherentemente con la miscibilidad parcial de almidón en esta fase, que provoca una inhibición de la cristalización.

### 3.2. Análisis físico-químico

#### 3.2.1. GROSOR Y EXTENSIBILIDAD DE LOS FILMS

La Tabla 3 muestra los valores de grosor y extensibilidad obtenidos para las diferentes formulaciones estudiadas.

**TABLA 3.** Grosor y extensibilidad durante el moldeo por compresión para las diferentes formulaciones. Valores medios (desviación estándar).

Formulación	Grosor ( $\mu\text{m}$ )	Extensibilidad ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )
S	268 (22) <sup>e</sup>	24 (1) <sup>ab</sup>
S-PEG <sub>2</sub>	243 (12) <sup>d</sup>	27.1 (0.2) <sup>bc</sup>
S-PCL <sub>5</sub>	261 (13) <sup>e</sup>	19.5 (0.9) <sup>a</sup>
S- PCL <sub>5</sub> -PEG <sub>2</sub>	219 (14) <sup>c</sup>	31 (2) <sup>c</sup>
S-PCL <sub>10</sub>	232 (17) <sup>cd</sup>	28 (2) <sup>bc</sup>
S- PCL <sub>10</sub> -PEG <sub>2</sub>	185 (8) <sup>b</sup>	38 (1) <sup>d</sup>
PCL	149 (17) <sup>a</sup>	57 (9) <sup>e</sup>

Diferentes letras superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre formulaciones ( $p < 0.05$ ).

Las películas de almidón presentan el mayor grosor y la menor extensibilidad, debido a que la matriz presenta una mayor resistencia al flujo, en el otro extremo están las películas de PCL, que presenta el menor grosor y la mayor extensibilidad. Por ello, su incorporación al almidón reduce el grosor

del film, aumentando su facilidad de flujo en caliente. Sin embargo, el cambio en la muestra S-PCL<sub>5</sub> no es significativa respecto a la del almidón, por la pequeña cantidad de PCL adicionada. Se observa que la incorporación de PEG a la matriz de almidón y a las mezclas, reduce el grosor y aumenta la capacidad de flujo de las muestras; el PEG tiene un efecto plastificante y aumenta la fluencia del material. La formulación S-PCL<sub>10</sub>-PEG<sub>2</sub> presenta el menor grosor y mayor extensibilidad, por contener PEG y PCL a mayor proporción, que reducen la resistencia al flujo.

### 3.2.2. PROPIEDADES MECÁNICAS

La Tabla 4 muestra los valores de los parámetros de las propiedades mecánicas: módulo de elasticidad (EM), tensión de fractura (TS) y deformación en el punto de fractura (E) a tiempo inicial y final de almacenamiento.

**TABLA 4** Propiedades mecánicas de las distintas formulaciones estudiadas a tiempo inicial y final. Valores medios (desviación estándar).

Formulación	EM (MPa)		TS (MPa)		E (%)	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
S	278 (75) <sup>d1</sup>	587 (65) <sup>d2</sup>	10.4 (1.9) <sup>d1</sup>	15.7 (1.2) <sup>e2</sup>	28 (10) <sup>bc1</sup>	4.1 (0.4) <sup>a2</sup>
S-PEG <sub>2</sub>	41 (12) <sup>a1</sup>	93 (16) <sup>a2</sup>	3 (0.6) <sup>a1</sup>	6 (1) <sup>b2</sup>	40.7 (6.1) <sup>d1</sup>	37.9 (6.1) <sup>d1</sup>
S-PCL <sub>5</sub>	51 (13) <sup>a1</sup>	103 (10) <sup>a2</sup>	5.4 (1.5) <sup>b1</sup>	7.8 (0.7) <sup>c2</sup>	53.5 (5) <sup>e1</sup>	38.6 (4.9) <sup>d2</sup>
S-PCL <sub>5</sub> -PEG <sub>2</sub>	44(10) <sup>a1</sup>	81 (12) <sup>a2</sup>	3.3 (0.5) <sup>a1</sup>	4.2 (0.7) <sup>a2</sup>	25.2 (2.7) <sup>b1</sup>	19.3 (6.7) <sup>c2</sup>
S-PCL <sub>10</sub>	184 (18) <sup>c1</sup>	402 (41) <sup>c2</sup>	8.4 (0.9) <sup>c1</sup>	9.1 (0.7) <sup>d2</sup>	33.5 (6.5) <sup>c1</sup>	4.2 (0.5) <sup>a1</sup>
S-PCL <sub>10</sub> -PEG <sub>2</sub>	79 (12) <sup>b1</sup>	92 (9) <sup>a2</sup>	3.4 (0.5) <sup>a1</sup>	4.2 (0.2) <sup>a2</sup>	18.7 (2.9) <sup>a1</sup>	14.1 (4.4) <sup>b1</sup>
PCL	304(11) <sup>d1</sup>	314 (51) <sup>b1</sup>	Sin valor	Sin valor	Sin valor	Sin valor

Diferentes letras superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre formulaciones ( $p < 0.05$ ).

Diferentes números superíndices dentro de la misma fila indican diferencias significativas entre formulaciones ( $p < 0.05$ ).

La PCL es un polímero dúctil, capaz de someterse a grandes deformaciones pero posee un módulo de elasticidad relativamente bajo, por lo que no es recomendable utilizarla cuando se requiere alta rigidez (Avella *et al.*, 2000, Averous *et al.*, 2000). Se observa que la adición de PCL a la matriz de almidón reduce de forma significativa ( $p < 0.05$ ) los valores de EM con respecto a la muestra S. Los resultados están en concordancia con los de Avella *et al.*, 2000; Averous *et al.* 2000 y Matzinos *et al.*, 2002. También la adición de PEG al almidón, reduce significativamente el valor del EM. Los cambios observados en las mezclas pueden deberse a la heterogeneidad presentada en ellas, que provoca una reducción en la cohesión del film y en la resistencia mecánica del mismo (Ortega-Toro *et al.*, 2015). Esta heterogeneidad en la matriz se puede observar en las imágenes AFM y micrografías SEM obtenidas (figuras 3 y 4, respectivamente).

En cuanto al efecto del almacenamiento, en todas las formulaciones, excepto en la PCL, cuyas propiedades se mantienen estables con el tiempo, se observa un cambio debido a la retrogradación del almidón (Mali *et al.*, 2006). Cabe destacar el significativo aumento de EM en la muestra S-PCL<sub>10</sub> respecto

a las demás mezclas, debido a que en esta formulación el almidón se encuentra más libre con lo que no se inhiben los fenómenos de retrogradación.

Respecto a los valores de resistencia a la fractura (TS), la incorporación de PCL los reduce de forma significativa ( $p < 0.05$ ), siendo el cambio más acusado en S-PCL<sub>5</sub>. Por otro lado, la adición de PEG al almidón o a las mezclas, reduce de forma significativa ( $p < 0.05$ ) el valor de TS, teniendo todas las formulaciones que contienen PEG valores similares. Se observan cambios significativos durante el almacenamiento que pueden estar relacionados con la retrogradación del almidón con el tiempo, dando lugar a films más resistentes.

Respecto a los valores de extensibilidad (E), la adición de PCL mejora significativamente la E del almidón. La incorporación de PEG a la matriz de almidón también aumenta significativamente su valor, actuando como plastificante. Sin embargo, la adición del PEG a las mezclas disminuye de forma significativa ( $p < 0.05$ ) su extensibilidad, sugiriendo esto un aumento de discontinuidades en la matriz polimérica. Respecto al tiempo de almacenamiento, se observa que E disminuye, siendo el cambio más acusado en las muestras de almidón y S-PCL<sub>10</sub>. Según Mali *et al.*, 2006, la disminución de E puede deberse a la recristalización y formación progresiva de puentes de hidrógeno entre cadenas, que ocurren en el almidón durante el almacenamiento, lo cual concuerda con los datos obtenidos al presentar mayor fuerza de tensión y menor elongación con el paso del tiempo.

### 3.2.3. PROPIEDADES BARRERA

La Tabla 5 muestra los valores obtenidos de permeabilidad al vapor de agua (WVP) y los valores de permeabilidad al oxígeno (OP) para los films, a 25 °C 53% HR, a tiempo inicial y final.

**TABLA 5.** Valores de permeabilidad al vapor de agua (WVP) y permeabilidad al oxígeno (OP) de las diferentes formulaciones estudiadas a tiempo inicial y final. Valores medios (desviación estándar).

Formulación	WVP (g·mm·kPa <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup> )		OP · 10 <sup>14</sup> (cm <sup>3</sup> ·m <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup> )	
	Inicial	Final	Inicial	Final
S	18.1 (1.4) <sup>cd1</sup>	16 (2) <sup>bc1</sup>	< D.L.	< D.L.
S-PEG <sub>2</sub>	24 (2) <sup>e1</sup>	22 (2) <sup>e1</sup>	22 (4) <sup>d1</sup>	24 (4) <sup>bc1</sup>
S-PCL <sub>5</sub>	20.41 (0.02) <sup>d1</sup>	18 (2) <sup>c1</sup>	12.25 (0.8) <sup>b1</sup>	19 (3) <sup>b1</sup>
S-PCL <sub>5</sub> -PEG <sub>2</sub>	16.2 (1.2) <sup>bc1</sup>	16.7 (0.3) <sup>bc1</sup>	15.4 (2.2) <sup>bc1</sup>	22 (5) <sup>b1</sup>
S-PCL <sub>10</sub>	14.5 (0.7) <sup>b1</sup>	15.8 (1.2) <sup>bc1</sup>	2.2 (0.9) <sup>a1</sup>	2.3 (1.5) <sup>a1</sup>
S-PCL <sub>10</sub> -PEG <sub>2</sub>	14 (2) <sup>b1</sup>	15 (0.4) <sup>b1</sup>	19.6 (1.3) <sup>cd1</sup>	34 (6) <sup>c1</sup>
PCL	0.120 (0.04) <sup>a1</sup>	0.117 (0.011) <sup>a1</sup>	> D.L.	> D.L.

Diferentes letras superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre formulaciones ( $p < 0.05$ ).

Diferentes números superíndices dentro de la misma fila indican diferencias significativas entre formulaciones ( $p < 0.05$ ).

La PCL es un polímero hidrófobo, por ello su incorporación a la matriz de almidón disminuye de forma significativa ( $p < 0.05$ ) la WVP, aunque el cambio no es significativo en S-PCL<sub>5</sub> por la baja cantidad de PCL adicionada. Por otro lado la adición de PEG al almidón aumenta WVP de forma significativa

( $p < 0.05$ ) por su carácter hidrófilo. Sin embargo, la adición de PEG a las mezclas disminuye la WVP.

En el análisis de OP no se presentan valores para el almidón y la PCL por quedar fuera del rango de sensibilidad del equipo (0.1-200 cc/(m<sup>2</sup>.día)), siendo el almidón poco permeable y la PCL muy permeable al oxígeno. Por ello, la incorporación de PCL a la matriz de almidón aumenta OP, de acuerdo a los estudios realizados por Ortega-Toro *et al.* (2015). En cuanto al PEG, se observa un incremento en los valores de OP, tanto si se adiciona a la matriz de almidón como a las mezclas. Según Park *et al.*, 1996, OP aumenta cuando se adicionan componentes hidrófobos, ya que por su mayor afinidad química a los gases, incrementa su solubilidad y por ello su permeabilidad en el material. Sin embargo, según los resultados, se observa que la incorporación del PEG aumenta la OP. Esto podría deberse a causas estructurales al presentar las mezclas mayor separación de fases en la matriz, lo que se facilita el paso de los gases a través de las zonas de separación. Se puede observar esta mayor discontinuidad de la matriz en las micrográficas del SEM. Además el PEG es una con cierto carácter anfifílico, ya que se intercalan grupos hidrofóbicos de metileno a lo largo de la cadena del polímero y éstos son más afines a las moléculas de gas, por lo que adición del PEG a las formulaciones podría aumentar los valores de OP.

En cuanto al tiempo de almacenamiento, no se observan cambios en los valores de WVP y OP.

### 3.2.4. CONTENIDO DE HUMEDAD Y SOLUBILIDAD EN AGUA.

La Tabla 6 muestra el contenido de humedad (Xw) y solubilidad en agua a tiempo inicial y final para las formulaciones estudiadas.

**TABLA 6.** Contenido de humedad y solubilidad en agua para las diferentes formulaciones estudiadas a tiempo inicial y final. Valores medios (desviación estándar).

Formulación	Xw (g agua/g film seco)		Solubilidad en agua (g film disuelto/g film seco)	
	Inicial	Final	Inicial	Final
S	0.0613 (0.0006) <sup>b1</sup>	0.079 (0.004) <sup>c2</sup>	0.19 (0.07) <sup>c1</sup>	0.24 (0.05) <sup>d1</sup>
S-PEG <sub>2</sub>	0.085 (0.002) <sup>e1</sup>	0.128 (0.005) <sup>f2</sup>	0.17 (0.04) <sup>bc1</sup>	0.21 (0.02) <sup>cd1</sup>
S-PCL <sub>5</sub>	0.091 (0.007) <sup>f1</sup>	0.1146 (0.0013) <sup>e2</sup>	0.18 (0.05) <sup>bc1</sup>	0.198 (0.004) <sup>c1</sup>
S- PCL <sub>5</sub> -PEG <sub>2</sub>	0.0794 (0.0006) <sup>d1</sup>	0.106 (0.004) <sup>d2</sup>	0.208 (0.011) <sup>c1</sup>	0.208 (0.002) <sup>cd1</sup>
S-PCL <sub>10</sub>	0.0664 (0.0004) <sup>c1</sup>	0.074 (0.003) <sup>bc2</sup>	0.120 (0.009) <sup>b1</sup>	0.138 (0.002) <sup>b2</sup>
S- PCL <sub>10</sub> -PEG <sub>2</sub>	0.0602 (0.0007) <sup>b1</sup>	0.070 (0.003) <sup>b2</sup>	0.16 (0.02) <sup>bc1</sup>	0.173 (0.007) <sup>bc1</sup>
PCL	0.003 (0.002) <sup>a1</sup>	0.0021 (0.0005) <sup>a1</sup>	0.00022 (0.00011) <sup>a1</sup>	0.0004 (0.0002) <sup>a1</sup>

Diferentes letras superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre formulaciones ( $p < 0.05$ ).

Diferentes números superíndices dentro de la misma fila indican diferencias significativas entre formulaciones ( $p < 0.05$ ).

La PCL tiene carácter hidrofóbico por ello su incorporación a la matriz debería reducir la capacidad de adsorción de agua de los films y su contenido de humedad de equilibrio (Sinha *et al.*, 2004). Sin embargo, se puede observar que la incorporación de PCL a la matriz de almidón aumentó de forma significativa ( $p > 0.05$ ) el contenido de humedad. Esto podría deberse a que la

incorporación de la PCL, y la consiguiente interacción con las cadenas de almidón incrementa la distancia intermolecular de las cadenas y facilita la incorporación de agua en la estructura, siendo más marcado este efecto cuando se añade PCL al 5%. Según Aytunga y Ferunde (2013), en su estudio de films biodegradables a base de almidón y metilcelulosa/carbometilcelulosa, observó que al añadir el segundo polímero a la matriz, aumentaba la adsorción de agua debido a los espacios intermoleculares creados entre las cadena poliméricas.

En cuanto al PEG, su adición a la matriz de almidón aumentó Xw de forma significativa, pero se su incorporación en las mezclas redujo de forma significativa este parámetro. Esto es coherente con el cambio en las interacciones entre cadenas que afecta a si capacidad de hidratación.

Respecto a la solubilidad en agua de los films, ni la adición de PCL ni la adición de PEG provocó cambios significativos en la solubilidad de las muestras estudiadas, que fue del alrededor de 17 % del film seco.

Al analizar el tiempo de almacenamiento, se observó ganancia de humedad en todas las muestras. Esto puede deberse a que no estaban en equilibrio al realizar el análisis a tiempo inicial y/o a la ganancia de agua por la cristalización del almidón y del PEG con el tiempo (Rindlav *et al.*, 1997).

### 3.2.5. PROPIEDADES ÓPTICAS

La Tabla 7 presenta los valores de rugosidad promedio obtenida mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), los valores de brillo, correspondientes a un ángulo de incidencia de 85°, y de transmitancia interna (Ti) a 650 nm para cada formulación estudiada a tiempo inicial y final.

**TABLA 7.** Parámetros de rugosidad superficial obtenidos para cada una de las formulaciones estudiadas. Valores de brillo y transmitancia interna (Ti) de las formulaciones estudiadas a tiempo inicial y final. Valores medios (desviación estándar).

Formulación	Parámetros de rugosidad			Brillo (85°)		Ti (650nm)	
	r (%)	Ra (nm)	Rq (nm)	Inicial	Final	Inicial	Final
S	6.1 (0.9) <sup>ab</sup>	215 (61) <sup>ab</sup>	263 (63) <sup>bc</sup>	40 (5) <sup>ab1</sup>	37.2 (1.5) <sup>c1</sup>	85.1 (0.3) <sup>e1</sup>	84.2 (0.2) <sup>b2</sup>
S-PEG <sub>2</sub>	14 (2) <sup>c</sup>	431 (62) <sup>c</sup>	519 (58) <sup>d</sup>	49 (6) <sup>bc1</sup>	21 (5) <sup>a2</sup>	83.6 (0.3) <sup>de1</sup>	84.4 (0.7) <sup>b1</sup>
S-PCL <sub>5</sub>	3.1 (0.5) <sup>a</sup>	132 (45) <sup>a</sup>	163 (53) <sup>a</sup>	47 (11) <sup>b1</sup>	25 (8) <sup>a2</sup>	80.1 (0.7) <sup>b1</sup>	83.8 (0.2) <sup>b2</sup>
S- PCL <sub>5</sub> - PEG <sub>2</sub>	11 (5) <sup>c</sup>	205 (60) <sup>ab</sup>	292 (66) <sup>bc</sup>	49 (12) <sup>b1</sup>	24 (12) <sup>a2</sup>	82.5 (0.3) <sup>cd1</sup>	84.7 (0.3) <sup>b2</sup>
S-PCL <sub>10</sub>	13 (5) <sup>c</sup>	198 (60) <sup>a</sup>	247 (65) <sup>abc</sup>	37 (9) <sup>a1</sup>	35 (6) <sup>bc1</sup>	77.3 (0.6) <sup>a1</sup>	79.8 (0.6) <sup>a2</sup>
S- PCL <sub>10</sub> - PEG <sub>2</sub>	5 (2) <sup>a</sup>	256 (76) <sup>b</sup>	314 (52) <sup>c</sup>	49 (7) <sup>bc1</sup>	28 (9) <sup>ab2</sup>	81.2 (0.6) <sup>bc1</sup>	83.77 (0.03) <sup>b2</sup>
PCL	6.0 (0.9) <sup>ab</sup>	154 (16) <sup>a</sup>	195 (25) <sup>ab</sup>	59 (16) <sup>c1</sup>	57 (9) <sup>d1</sup>	78 (2) <sup>a1</sup>	78 (2) <sup>a1</sup>

Diferentes letras superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre formulaciones ( $p < 0.05$ ).

Diferentes números superíndices dentro de la misma fila indican diferencias significativas entre formulaciones ( $p < 0.05$ ).

La PCL posee los valores de Ra y Rq más pequeños. Sin embargo, al añadir PCL a la matriz de almidón no disminuye de forma significativa la

rugosidad, debido a la falta de completa miscibilidad. Por otro lado, la adición de PEG, provocó el aumento de la rugosidad tanto en la matriz de almidón como en las mezclas con PCL.

El brillo de las películas está ligado a la morfología de su superficie (Sánchez-González *et al.*, 2010) y, en general, cuanto más lisa sea la superficie, más brillante es el film. La PCL tiene el valor más alto de brillo, lo que concuerda con los valores de rugosidad obtenidos. Sin embargo, su adición a la matriz de almidón no afectó significativamente ( $p > 0.05$ ) al valor del brillo, como tampoco hubo cambios por la incorporación de PEG en el almidón y en las mezclas. En cuanto al efecto del tiempo, en las mezclas se observó una tendencia a disminuir, lo que puede deberse a la retrogradación del almidón y a la cristalización del PEG con el tiempo, como demuestran los resultados del análisis térmico

Los valores de  $T_i$  se redujeron al incorporar de PCL a la matriz de almidón, debido a que la PCL aporta opacidad, por su valor pequeño de  $T_i$ , y a una mayor heterogeneidad en el film. Por otro lado, la adición de PEG a la matriz de almidón no afecta significativamente al valor de  $T_i$ , pero sí que se observó un aumento significativo ( $p < 0.05$ ) en las mezclas, lo cual indica una mayor homogeneidad en el índice de refracción en el film al añadir PEG. En cuanto al tiempo de almacenamiento, la  $T_i$  aumenta de forma significativa en todas las formulaciones, lo cual puede estar asociado al incremento de humedad y con la consiguiente pérdida de compacidad de los films.

#### **4. CONCLUSIONES**

La PCL y el almidón de maíz gelatinizado presentan una escasa compatibilidad, pero muestran cierta miscibilidad cuando la PCL está en baja proporción, como muestra el análisis térmico donde las temperaturas características de las transiciones de fases propias de los componentes puros (transición vítrea del almidón y cristalización y fusión de PCL) se ven afectadas por el efecto de mezcla. La PCL a baja proporción se distribuye de forma bastante homogénea dentro de la matriz de almidón, como muestra el análisis microestructural, mejorando las propiedades mecánicas del film, al aumentar su extensibilidad y estabilidad durante el almacenamiento. Las muestras con 5% de PCL presentan valores próximos al 40 % frente al 4 % de los films de almidón.

En cuanto a la adición de PEG, se observa un efecto positivo si éste se añade al almidón, actuando como plastificante que mejora la flexibilidad y disminuye la rigidez del film, mejorando así el procesamiento del almidón. Además el análisis térmico muestra cierta compatibilidad con el almidón por la disminución de su temperatura de transición vítrea. Sin embargo, la adición de PEG a las mezclas con PCL no mejora la compatibilidad de los polímeros. Los films de mezclas tienen una estructura más heterogénea con pobres propiedades mecánicas por la baja cohesión. El análisis térmico revela la cristalización del PEG con el tiempo, y por tanto su separación de fases en la matriz. Por tanto, el PEG no actúa como compatibilizador entre el almidón y la PCL probablemente, en parte por el uso simultáneo del glicerol como

plastificante que limita las posibles interacciones entre el PEG y los otros dos polímeros.

## 5. REFERENCIAS

- ASME B46.1, 1995. Surface Texture: Surface Roughness, Waviness and Lay, An American National Standard. ASME, New York.
- ASTM. (1995). Standard test methods for water vapour transmission of materials. Standards Designations: E96-95. Annual book of ASTM standards Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials (pp. 406-413).
- ASTM. (1999). Standard test method for specular gloss. Designation (D523) In Annual book of ASTM standards, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials. Vol. 06.01.
- ASTM. (2001). Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Standard D882. Annual book of ASTM standards . Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.
- ASTM, (2002). Standard test method for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor Designations: 3985-95. Annual book of ASTM standards. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials. pp. 472-477.
- Avella, M.; Errico, M.E.; Laurienzo, P.; Martuscelli, E., Raimo, M.; Rimedio, R. 2000. Preparation and characterisation of compatibilised polycaprolactone/starch composites. *Polymer*, 41 (10), 3875-3881.
- Averous, L.; Moro, L.; Dole, P.; Fringant, C. 2000. Properties of thermoplastic blends: starch polycaprolactone. *Polymer* 41 (11) 4157-4167.
- Aytunga, A.K.; Ferhunde, U. 2013. Thermal, mechanical and water adsorption properties of corn Starch-carboxymethylcellulose/methylcellulose biodegradable films. *Journal of Food Engineering* 114 (1) 123–131
- Bertuzzi, M.A.; Armada, M.; Gottifredi, J.C. 2007. Physicochemical characterization of starch based films. *Journal of Food Engineering*. 82 (1), 17–25.
- Blanshard J.M.V. Starch granule structure and function: a physicochemical approach, in: T. Galliard (Ed.), *Starch: Properties and Potential*, first ed., John Wiley & Sons, New York, 1987, pp. 14-54 (Chapter 2).
- Cao, S.; Aita, G.A. 2013. Enzymatic hydrolysis and ethanol yields of combined surfactant and dilute ammonia treated sugarcane bagasse. *Bioresource Technology* 131, 357-364
- Colonna, P.; Buleon A. Mercier, C. Physically modified starches, in: T. Galliard (Ed.), *Starch: Properties and Potential*, first ed., John Wiley & Sons, New York, 1987, pp. 79-115 (Chapter 4).
- Dhawan, S.; Dhawan, K.; Varma, M.; Sinha, V. R. 2005. Applications of poly(ethylene oxide) in drug delivery systems. Part II. *Pharmaceutical technology*, 29(9), 82–96.
- Dole, P.; Joly, C.; Espuche, E.; Alric, I.; Gontard, N. 2004. Gas transport properties of starch based films. *Carbohydrate Polymers*, 58 (3), 335–343.
- Elzein, T.; Nasser-Eddine, M.; Delaite, C.; Bistac, S; Dumas, P. 2004. FTIR study of polycaprolactona chain organization at interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 273 (2) 381-387
- Fabra, M.J; Talens, P.; Chiralt, A. 2008. Effect of alginate and  $\lambda$ -carrageenan on tensile properties and water vapour permeability of sodium caseinate–lipid based films. *Carbohydrate Polymers* 74 (3) 419-426.
- Guilbort, A.; Mercier, C. 1985. The poly- saccharides, vol. 3. London: Academic Press, 1985. p. 209–82.
- Jagadish R.S.; Raj B. 2011. Properties and sorption studies of polyethylene oxide-starch blended films. *Food Hydrocolloids* 25 (6) 1572-1580
- Jagadish R.S.; Raj B.; Parameswara, P.; Somashekar, R. 2012. Structure Property Relations in Polyethylene Oxide/Starch Blended Films Using WAXS. *Techniques Journal of Applied Polymer Science* 127 (2) 1191–1197
- Kester, J.; Fennema, O. 1986. Edible films and coatings: A review. *Food Technology* 40 (12), 47–59.
- Kim, C.H.; Choi, E.J.; Park, J.K. 2000. Effect of PEG molecular weight on the tensile toughness of starch/PCL/PEG blends. *Journal of Applied Polymer Science* 77 (9), 2049–2056.

- Kim, C. H.; Kim, D. W.; Cho, K. Y. 2009. The influence of PEG molecular weight on the structural changes of corn starch in a starch/PEG blend. *Polymer Bulletin* 63 (1), 91–99.
- Kolhe, S.; Chaudhari, P.D.; More, D. 2014. Dissolution and Bioavailability Enhancement of Efavirenz by Hot Melt Extrusion Technique. *Journal of Pharmacy* 4 (5) 47-53
- Kondo, T.; Sawatari, C. 1994. Inter molecular hydrogen bonding in cellulose/polyethylene oxide blends: thermodynamic examination using 2, 3-di-o-and 6-o-methyl celluloses model compounds. *Polymer*, 35 (20), 4423-4428
- Landreau, E.; Tighzert, L.; Bliard, C.; Berzin, F.; Lacoste, C. 2009. Morphologies and properties of plasticized starch/polyamide compatibilized blends. *European Polymer Journal* 45 (9): 2609–2618.
- Lesmes, U.; Cohen, S.H.; Shener, Y.; Shimoni, E. 2009. Effects of long chain fatty acid unsaturation on the structure and controlled release properties of amylose complexes. *Food Hydrocolloids*, 23 (3), 667–675.
- Ma, X.; Yu, J. 2004. The plasticizers containing amide groups for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, 57 (2), 197–203.
- Ma, X.F.; Yu, J.G.; Wan, J.J. 2006. Urea and ethanolamine as a mixed plasticizer for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, 64 (2), 267–273.
- Mali, S.; Grossmann, M.V.E.; García, M.A.; Martino, M.M.; Zaritzky, N. E. 2002. Microstructural characterization of yam starch films. *Carbohydrate Polymers* 50 (4), 379-386.
- 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 (4), 453-460.
- Mark, J.E. 1999. *Polymer Data Handbook*. 2da edición, Oxford University Press, Inc. New York.
- Matzinos, P.; Tserki, V.; Gianikouris, C.; Pavlidou, E.; Panayiotou, C. 2002. Processing and characterization of LDPE/starch/PCL blends. *European Polymer Journal* 38 (9), 1713-172.
- Ortega-Toro, R., Jiménez, A., Talens, P., & Chiralt, A. (2014). Properties of starch-hydroxypropyl methylcellulose based films obtained by compression molding. *Carbohydrate Polymers*, 109 (30): 155–165.
- Ortega-Toro, R.; Collazo-Bigliardi, S.; Talens, Pau.; Chiralt, A. 2015. Effect of the citric acid addition on the properties and ageing time of starch-polycaprolactone based films. Under revision.
- Ottenhof, M.A.; Hill, S.E.; Farhat, I.A. 2005. Comparative study of the retrogradation of intermediate water content waxy maize, wheat, and potato starches. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53:631
- 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.
- Pielichowska, K.; Pielichowski, K. 2010. Novel biodegradable form stable phase change materials: Blends of poly(ethylene oxide) and gelatinized potato starch. *Journal of Applied Polymer Science*, 116(3), 1725–1731
- Rindlav, A.; Hulleman, S. H. D.; Gatenholm, P. 1997. Formation of starch films with varying crystallinity. *Carbohydrate Polymers*, 34 (1–2), 25–30.
- Sánchez-González, L.; Cháfer, M.; Chiralt, A.; González-Martínez, C. 2010. Physical properties of edible chitosan films containing bergamot essential oil and their inhibitory action on *Penicillium italicum*. *Carbohydrate Polymers* 82 (2); 277-283.
- Singh, R.P.; Pandey, J.K.; Rutot, D.; Degée, Ph.; Dubois, Ph. 2003. Biodegradation of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/starch blends and composites in composting and culture environments: The effect of compatibilization on the inherent biodegradability of the host polymer. *Carbohydrate Research* 338 (17), 1759–1769.
- Sothornvit, R.; Krochta, J.M. 2005. Plasticizers in edible films and coatings. In: Han JH, editor. London: Academic Press; 2005.
- Talja, R.A.; Helén, H.; Roos, Y.H.; Jouppila, K. 2007. Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. *Carbohydrate Polymers*. 67 (3), 288–295.
- Teixeira, E. M.; Pasquini, D.; Curvelo, A.A.S.; Corradini, E.; Belgacem, M. N.; Dufresne, A. 2009. Cassava bagasses cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, 78 (3), 422–431.



- Teixeira, E.M.; Da Róz, A.L.; Carvalho, A.J.F.; Curvelo, A.A.S. 2007. The effect of glycerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch. *Carbohydrate Polymers* 69 (4), 619–624.
- Tuncer, C.; Serkan, D.; Mehmet, S.E.; Olgun, G. 2005. Poly(ethylene oxide) and its blends with sodium alginate. *Polymer*, 46 (24), 10750-10757
- Wang, X.L., Yang, K.K., Wang, Y.Z. 2003. Properties of starch blends with biodegradable polymers. *Journal of Macromolecular Science* 43 (3) 385-409.
- Weber, C.J.; Haugaard, V.; Festersen, R.; Bertelsen, G. 2002. Production and application of biobased packaging materials for the food industry. *Food Additives & Contaminants*. 19 (1), 172–177.
- Wu, H.C.H.; Sarko A. 1978. The double-helical molecular structure of crystalline B-amylose. *Carbohydrate Research*. 61 (1) 7-25.
- Wu, C.S. 2003. Physical properties and biodegradability of maleated-polycaprolactone/starch composite. *Polymer Degradation and Stability* 80 (1) 127–134
- Yokesahachart, C.; Yoksan, R. 2011. Effect of amphiphilic molecules on characteristics and tensile properties of thermoplastic starch and its blends with poly(lactic acid). *Carbohydrate Polymers* 83(1), 22–31.
- Yu, F.; Prashantha, K.; Soulestin, J.; Lacrampea, M.F.; Krawczak P. 2013. Plasticized-starch/poly(ethylene oxide) blends prepared by extrusion. *Carbohydrate Polymers* 91 (1) 253–261
- Zhang, Y.C.; Han, J.H., 2006a. Mechanical and thermal characteristics of pea starch films plasticized with monosaccharides and polyols. *Journal of Food Science* 71 (2), 109–118.
- Zhang, Y.C.; Han, J.H., 2006b. Plasticization of pea starch films with monosaccharides and polyols. *Journal of Food Science* 71 (6), 253–261.
- Zhang, Y.; Han, J.H., 2008. Sorption isotherm and plasticization effect of moisture and plasticizers in pea starch film. *Journal of Food Science* 73 (7), 313–324.