

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

EFECTO DE LA ADICIÓN DE GOMAS DE ORIGEN MICROBIANO EN FILMS BICAPA BIODEGRADABLES DE ALMIDÓN- POLIÉSTERES.

TRABAJO FIN DE MÁSTER UNIVERSITARIO EN CIENCIA E
INGENIERÍA DE LOS ALIMENTOS

ALUMNO/A: JORDI VILAR RAMBLA
TUTOR/A ACADÉMICO: AMPARO CHIRALT BOIX
COTUTOR/A : M^a DESAMPARADOS VARGAS COLÁS
DIRECTOR EXPERIMENTAL: EVA HERNANDEZ GARCÍA

Curso Académico: 2019/2020

VALENCIA, DICIEMBRE DE 2019

EFECTO DE LA ADICIÓN DE GOMAS DE ORIGEN MICROBIANO EN FILMS BICAPA BIODEGRADABLES DE ALMIDÓN-POLIÉSTERES.

Jordi Vilar, Eva Hernández, Maria Vargas, Amparo Chiralt.

RESUMEN

Se han obtenido y caracterizado films monocapa de almidón de maíz o de mandioca con 10 % de gomas de origen microbiano (goma de gelano y xantana) y 30 % de glicerol como plastificante. También se han obtenido y caracterizado monocapas de poliésteres (mezclas de PLA y PHBV 75:25) con 15 % de PEG 100 como plastificante. Ambos films se han obtenido por mezclado en fundido (130 y 160 °C, respectivamente para almidón y poliésteres). Los films bicapa se han obtenido por termocompresión a 180°C durante 2 min a 100 bares. Tanto las mono como las bicapas se han caracterizado en sus propiedades mecánicas (módulo de elasticidad, tensión de fractura y deformación a la rotura) y propiedades barrera al vapor de agua y al oxígeno, humedad de equilibrio y solubilidad en agua tras su acondicionado durante 1 o 5 semanas a 53% de humedad relativa y 25°C. La incorporación de goma de gelano y goma de xantana mejoró las propiedades mecánicas de los films de almidón, especialmente para el almidón de maíz con valores inferiores del módulo de elasticidad y resistencia a la fractura y más extensibles. Ambas gomas disminuyeron la permeabilidad al vapor de agua de los films de almidón, siendo las mezclas almidón de yuca-gomas los menos permeables. Este efecto se dio también con la misma tendencia para la permeabilidad al oxígeno. Las propiedades de barrera de los films de almidón fueron bastante estables con el tiempo, pero aumento el módulo de elasticidad y la resistencia a la fractura y disminuyó la extensibilidad. Los films más estables en sus propiedades mecánicas fueron los de almidón de yuca, especialmente con goma de xantana. Las bicapas con films de almidón y poliésteres presentaron alta barrera al vapor de agua y al oxígeno, siendo las bicapas de almidón de yuca con gomas las menos permeables. Estas bicapas presentaron el mayor módulo de elasticidad y resistencia a la fractura, con extensibilidad del orden de las monocapas, y con valores adecuados para el envasado de alimentos.

Palabras clave: películas biodegradables multicapa, poliésteres, almidón, gelano, xantana, propiedades funcionales.

ABSTRACT

Monolayer films of corn or cassava starch with 10% of gums of microbial origin (gellan gum and xanthan gum) and 30% glycerol as plasticizer have been obtained and characterized. Monolayers of polyesters (mixtures of PLA and PHBV 75:25) with 15% PEG 100 as plasticizer have also been obtained and characterized. Both films have been obtained by melt blending (130 and 160 °C, respectively for starch and polyesters). The bilayer films have been obtained by thermal compression at 180°C for 2 min at 100 bar. Both mono

and bilayers have been characterized as to their mechanical properties (modulus of elasticity, fracture tension and deformation at break) and barrier properties to water vapor and oxygen, equilibrium moisture and water solubility. The incorporation of gellan gum and xanthan gum improved the mechanical properties of starch films, especially for corn starch that had lower values of the elastic modulus and resistance and higher extensibility. Both gums decreased the water vapor permeability of starch films, and cassava starch mixtures were the least permeable. This effect also occurred with the same tendency for oxygen permeability. The barrier properties of the starch films were quite stable over time, but the modulus of elasticity and resistance increased and the extensibility decreased. The most stable films in their mechanical properties were those of cassava starch, especially with xanthan gum. The bilayers with starch films and polyesters presented a high barrier capacity to water vapor and oxygen and cassava starch bilayers with gums were the least permeable. These bilayers presented the greatest modulus of elasticity and resistance, with extensibility in the order of monolayers, and with adequate values for food packaging.

Keywords: Biodegradable multilayer films, polyesters, starch, gelane, xanthan, functional properties.

RESUM

S'han obtingut i caracteritzat films monocapa de midó de blat de moro o de mandioca amb 10% de gomes d'origen microbià (goma de gelà i xantana) i 30% de glicerol com a plastificant. També s'han obtingut i caracteritzat monocapes de polièsters (mescles de PLA i PHBV 75:25) amb 15% de PEG 100 com a plastificant. Tots dos films s'han obtingut per barrejat en fos (130 i 160 ° C, respectivament per midó i polièsters). Els films bicapa s'han obtingut per termocompressió a 180°C durant 2 min a 100 bars. Tant les mico com les bicapes s'han caracteritzat en les seves propietats mecàniques (mòdul d'elasticitat, tensió de fractura i deformació al trencament) i propietats barrera a el vapor d'aigua i a l'oxigen, humitat d'equilibri i solubilitat °C. La incorporació de goma de gelà i goma de xantana va millorar les propietats mecàniques dels films de midó, especialment per al midó de blat de moro amb valors inferiors de el mòdul d'elasticitat i resistència a la fractura i més extensibles. Les dues gomes van disminuir la permeabilitat a el vapor d'aigua dels films de midó, sent les mescles midó de iuca-gomes els menys permeables. Aquest efecte es va donar també amb la mateixa tendència per a la permeabilitat a l'oxigen. Els films més estables en les seves propietats mecàniques van ser els de midó de iuca, especialment amb goma de xantana. Les bicapes amb films de midó i polièsters van presentar alta barrera a el vapor d'aigua i a l'oxigen, sent les bicapes de midó de iuca amb gomes les menys permeables. Aquestes bicapes van presentar el major mòdul d'elasticitat i resistència a la fractura, amb extensibilitat de l'ordre de les monocapes, i amb valors adequats per a l'envasament d'aliments.

Paraules clau: Pel·lícules multicapa biodegradables, polièsters, midó, gelà, xantà, propietats funcionals

1.INTRODUCCIÓN

Los plásticos son uno de los materiales más utilizados durante las últimas décadas para el envasado de alimentos, dado su bajo coste y su gran versatilidad. En la actualidad representan más de una quinta parte de los residuos domésticos Brigham (2017). Estos polímeros debido a su degradación prolongada, provocan problemas ambientales (Dilkes-Hoffman et al., 2019). Una mayor conciencia ambiental, promueve avances en investigación y desarrollo de materiales biodegradables (Shogren et al, 2019). En este contexto, aparecen como alternativas poliésteres biodegradables como el ácido poliláctico (PLA) y el poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBV) y almidones obtenidos a partir de recursos renovables.

Se han estudiado diferentes aplicaciones de biopolímeros en alimentos, como recubrimientos comestibles (Moreno O. et al.2018),el desarrollo de envases activos biodegradables a partir de almidón y PLA con extractos activos (Collazo-Bigliardi, et al., 2019) o mediante el uso de quitosano y almidón para el envasado activo de alimentos (Valencia-Sullca, et., al. 2018).

Uno de los biopolímeros más ampliamente estudiados para el envasado de alimentos es el almidón. La gran disponibilidad del almidón, su biodegradabilidad, su bajo coste, su buena capacidad filmogénica y la tolerancia de los films a la incorporación de compuestos activos (como antimicrobianos) hacen del almidón un material muy prometedor en el desarrollo de envases para alimentos (Sapper et al., 2019b). **El almidón** está compuesto por dos macromoléculas: la amilosa y amilopectina. La amilosa es un polímero lineal formado por unidades de glucosa unidas por α -(1,4), mientras que la amilopectina es un polímero altamente ramificado formado por unidades de glucosa en α -(1,6) (Brigham, 2017). Las propiedades fisicoquímicas del almidón variarán según el porcentaje de amilosa y amilopectina. Este depende de su fuente de extracción (Ortega-Toro et al., 2017). Los films de almidón son extensibles y gozan de buenas propiedades barrera al oxígeno, dióxido de carbono y lípidos (Ortega-Toro et al.,2015). Sin embargo, su elevada permeabilidad y sensibilidad al vapor de agua, sus relativamente pobres propiedades mecánicas y su retrogradación durante el almacenamiento, limitan sus aplicaciones (Jiménez et al., 2012). Por este motivo, y para mejorar sus propiedades, se han utilizado diferentes estrategias de mejora como las mezclas de los almidones con diferentes aditivos y otros biopolímeros (Samsudin & Hani, 2017). Sapper et al. (2019a) observaron que la mezcla de almidón con 10 o 20 % de diferentes gomas de origen microbiano, como la de gelano, xantano o pululano permitió mejorar las propiedades de la películas de almidón obtenidas por *casting*, manteniendo el coste competitivo del material. **La goma gelan** consiste en una unidad de repetición lineal de tetrasacáridos compuesta por dos moléculas de D-glucosa, una de ácido D-glucurónico y una de L-ramnosa (Fialho, A. M. et al.,

2008). En general su adición mejora las propiedades mecánicas de los films de almidón y su estabilidad en el almacenamiento (Kim et al., 2015; Sapper et al, 2019a). **La goma xantana** consta de una cadena principal de D-glucosa con enlaces beta 1-4. A la cadena se anexan cadenas laterales de trisacárido compuestas por residuos de D-manopiranosilo y de ácido D-glucopiranosilurónico. En general, la adición de goma xantana mejora la resistencia a la tracción de los films de almidón, pero en contrapartida, los films son menos extensibles y más quebradizos. Sapper et al., (2019b).

La adición del glicerol(plastificante) reduce las fuerzas intermoleculares y aumenta la flexibilidad de los films de almidón (Savadekar y Mhaske, 2012). Mediante la aplicación de presión y temperatura, los plastificantes permiten modificar la estructura cristalina de los gránulos de almidón formando almidón termoplástico, vcon gran capacidad filmogénica, dando lugar a films transparentes (Cortés et al., 2014).

El ácido poliláctico (PLA), es un polímero termoformable con propiedades físicas similares al PET (Siracusa et al., 2018). Su obtención es a partir del maíz y consume CO₂ (Muller et al., 2017). Sin embargo, la aplicación de películas de PLA en la industria alimentaria se ha visto reducida debido a sus limitadas propiedades de barrera a los gases. Desde el punto de vista mecánico, tiene resistencia a la tracción pero es muy frágil (Muller et al., 2017).

Por lo tanto el PLA se ha combinado con diferentes plastificantes y otros biopolímeros. Entre ellos (**PHBV**) ha destacado por sus buenas propiedades de barrera. El PHBV es un poliéster totalmente biodegradable sintetizado por una amplia variedad de bacterias, con diferentes tipos y grados de cristalización dependiendo de su síntesis. Se ha observado que la adición de PHBV al PLA da lugar a mezclas no miscibles por lo que los films pierden transparencia. Sin embargo, la resistencia de la mezcla PLA/PHBV se mejora significativamente. (Liu et al., 2015). El uso de plastificantes tales como acetil tributil citrato, limoneno, PEG y oligómeros lácticos se han empleado para mejorar la extensibilidad de las mezclas PLA y PHBV (Armentano, 2015). Por otra parte, Thongpina et., al (2017) han reportado que la adición de PEG1000 y PEG600 a la mezcla en concentraciones no mayores del 10% mejora las propiedades térmicas del material. Requena et al.,(2018) proponen la combinación de una capa de PLA-PHBV (75:25), obteniendo materiales con propiedades más adecuadas para aplicaciones al envasado de alimentos. Las capas de poliéster contribuyen a reforzar la bicapa a la vez que se reduce la permeabilidad al vapor de agua por la barrera del poliéster mientras que la capa de almidón actúa como barrera al oxígeno y gases.

El objetivo de este trabajo fue obtener y caracterizar películas bicapa biodegradables obtenidas por mezclado en fundido y moldeo por compresión, compuestas de almidón de yuca y maíz, con gomas de gelano y xantana, y mezclas de poliésteres (PLA y PHBV), para el envasado de alimentos.

2.MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

Para la obtención de las películas monocapa biodegradables de almidón se utilizó almidón de maíz de contenido de amilosa/amilopectina (p / p,%) 27:73, (Roquette S.A, Laisa, España), almidón de yuca de contenido de amilosa/amilopectina (p / p,%) 9:91 (CO. Quimidroga S.A, Barcelona, España), glicerol como plastificante (Panreac Química S.A.,Barcelona, España), goma xantana (EPSA, Valencia, España) y goma gelano KELGOGEL F (Premium Ingredients, Murcia, España).

Para la obtención de las películas monocapa biodegradables de poliésteres se utilizó PLA 4060D (Natureworks, Minnessota, USA), PHBV (Helian Polymers BV, Belfeld, Holanda) y polietilenglicol (PEG1000) como plastificante (Sigma-Aldrich Chemie, Steinhein, Alemania). Para el acondicionamiento de las películas obtenidas se utilizó nitrato de magnesio ($Mg(NO_3)_2$) y pentóxido de fósforo (P_2O_5) suministrados por Panreac Química SLU (Barcelona, España).

2.2 Preparación de las películas.

PREPARACIÓN DE PELÍCULAS MONOCAPA DE POLIÉSTERES (PLA Y PHBV) .

Se mezclaron los componentes de las películas (PLA, PHBV y PEG1000) en proporciones 75:25:15 y las mezclas se procesaron en un mezclador interno (Kaake Polylab QC, Thermo Fisher Scientific, Alemania) a 170°C y 50 rpm durante 12 minutos. Una vez obtenidos los pellets, se almacenaron en condiciones de 53% HR y 25°C utilizando ($Mg(NO_3)_2$). Finalmente, se realizó el prensado por compresión en una prensa hidráulica (Labtech engineering, Tailandia, modelo LP20). Para ello, se colocaron 3 g de muestra en el plato de la prensa, dentro de un molde de teflón con las dimensiones de la película (15 cm de diámetro). Se precalentó la muestra a 200°C durante 5 minutos, se realizó compresión a 200°C y 100 bares durante 4 minutos, seguido de un ciclo de enfriamiento de 3 minutos hasta 70°C. Las películas fueron almacenadas a 53% HR y 25°C.

PREPARACIÓN DE PELÍCULAS MONOCAPA CON ALMIDÓN Y GOMAS.

Se mezclaron los componentes de las películas (almidón de yuca, goma gelano y goma xantana) en proporciones almidón-goma 90:10 y 30% glicerol respecto el total del almidón presente. Dichas mezclas fueron procesadas en un mezclador interno a 130°C y 50 rpm durante 10 minutos. Los pellets, se almacenaron a 53% HR y 25°C. Finalmente, se realizó el prensado por compresión, utilizando 4 g de pellets, con precalentamiento a 160° durante 1 minuto, primera compresión a 160°C y 50 bares durante 2 minutos y segunda compresión a la misma temperatura y 100 bares durante 6 minutos, seguido de un ciclo de enfriamiento de 3 minutos hasta 70°C, en el caso de la yuca. Mientras que para el almidón maíz la primera compresión fue de 150°C y 30 bares durante 2 minutos y segunda compresión a la misma temperatura y 130 bares durante 6 minutos, seguido de un ciclo de enfriamiento de 3 minutos hasta 70°C. Las películas obtenidas se almacenaron a 53 HR% y 25°C.

PREPARACIÓN DE PELÍCULAS BICAPA ALMIDÓN-POLIÉSTERES.

Las películas bicapa almidón-poliésteres se obtuvieron mediante moldeo por compresión de las monocapas. Se utilizó una prensa hidráulica (Labtech engineering, Tailandia, modelo LP20) a una temperatura de 180°C y 100 bares durante 2 minutos, seguido de un ciclo de enfriamiento de 2 minutos hasta 80°C. Las películas se almacenaron a 53% de HR y 25°C.

2.3. Caracterización de las películas.

ESPESOR.

El grosor se midió en seis posiciones aleatorias en dos películas de cada formulación, obteniendo así 12 valores por formulación. Se utilizó para ello un micrómetro digital electrónico (Comecta S.A, Barcelona, España, ±0.001 mm).

PROPIEDADES MECÁNICAS.

Las propiedades mecánicas se determinaron mediante un texturómetro universal (TA.XT. plus model, Stable Micro Systems, Haslemere, Reino Unido) según el método estándar ASTM D882-09. Se determinó el espesor de cada muestra en seis puntos. Las muestras se colocaron en las pinzas de ensayo (modelo A/TG, Stable Micro System, Haslemere, Inglaterra), con una distancia inicial de 50mm, y se sometieron a extensión a una velocidad de elongación de 20mm/seg hasta su rotura. Se obtuvieron las curvas de tensión-deformación con el fin de cuantificar el módulo de elasticidad de Young (EM), la tensión de fractura (TS) y el porcentaje de elongación en el punto de rotura

(%E). Este ensayo se realizó a la semana y a las cinco semanas de prensado para observar el efecto del envejecimiento durante el almacenamiento.

2.4 Permeabilidad al vapor de agua.

La permeabilidad al vapor de agua (WVP) de los films se determinó mediante una modificación del método gravimétrico E96-95 (ASTM, 1995) Se recortaron tres muestras por formulación de forma circular. Se emplearon copas de permeabilidad Payne (Elcometer SPRL, Hermelle/s Argenteau, Bélgica) de 3,5 cm de diámetro. Cada película se depositó sobre una copa con 5 mL de agua destilada para conseguir una humedad relativa en el interior del 100%. Las copas fueron introducidas en un desecador equilibrado 53 % de HR y éste, a su vez, en una cámara a temperatura de 25°C. El estudio de la permeabilidad se realizó mediante controles de peso de cada copa con una balanza electrónica ($\pm 0,00001$ g) (ME36S Sartorius, Alemania) a intervalos de hora y media, durante un periodo de tiempo de 25 h. (Fabra et al., 2008).

De los datos de pérdida de peso vs. Tiempo en régimen estacionario se obtuvo la tasa de transmisión del vapor de agua (WVTR) y a partir de esta la permeabilidad al vapor de agua (WVP), tal como describe Cortés et al. (2014).

2.5 Permeabilidad al oxígeno.

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 una humedad relativa del 53 %. Se consideró el método estándar D3985-95 (ASTM, 2002) Se realizaron 2 medidas por formulación. Previamente al ensayo se acondicionaron tres muestras de cada formulación al 53% de humedad y se midió el espesor.

El equipo realizó mediciones de la tasa de transmisión de oxígeno en intervalos de 10 minutos hasta que se alcanzó el equilibrio. Posteriormente, se obtuvo la permeabilidad al oxígeno (Ec. 3) con los datos de grosor de las películas y presión de oxígeno en el interior del equipo tal como describe Requena et al. (2018).

2.6 Contenido en humedad.

Las películas previamente acondicionadas a 53 % HR fueron secadas a 60°C durante 24h en una estufa de convección (J.P. Selecta, S.A. Barcelona, España) y posteriormente, trasladadas a un desecador hermético con pentóxido de fósforo para ajustar la humedad relativa a 0% aproximadamente, a 25°C, durante 2 semanas. Los datos representan la media de 3 muestras

por formulación. La humedad se determinó de la diferencia de pesos de la muestra equilibrada a 53 y 0 % de humedad relativa.

2.7 Análisis de solubilidad.

Para determinar la solubilidad de las películas se siguió el método descrito por Balaguer et al. (2011). Se cortaron muestras de 3x3 cm y se introdujeron durante una semana en desecadores con P_2O_5 reduciendo la humedad de las muestras prácticamente a 0. Las muestras secas se pesaron obteniéndose el y fueron sumergidas en 10 ml de agua destilada, con agitación suave, durante 24h a 25°C. A continuación, cada muestra se filtró sobre una rejilla metálica, se absorbió el agua superficial con papel absorbente y se midió el peso final. Por último, las muestras se secaron en estufa a 60°C y fueron equilibradas en P_2O_5 hasta peso constante para evaluar la masa de sólidos residuales en la película. La solubilidad de las películas se expresó en porcentaje de sólidos disueltos referido al contenido inicial de las muestras.

2.8 Análisis estadístico.

El análisis estadístico de los datos se realizó mediante el análisis de la varianza (ANOVA) simple con confianza del 95% utilizando el programa Statgraphics Centurion XVII-X64 (Manugistics Corp., Rockville, MD, USA).

3. RESULTADOS Y CONCLUSIÓN.

3.1. Propiedades de las monocapas de almidón y poliésteres.

La Tabla 2 muestra los valores del grosor de los films de almidón y mezcla de poliésteres. En todos los casos los films se obtuvieron mediante el prensado de 4 g de pellets. Sin embargo, se observan diferencias significativas en el grosor, siendo los films de almidón de maíz más gruesos que los de yuca y ambos más gruesos que la monocapa de poliésteres. Esto indica una mayor fluencia del almidón de yuca que el de maíz durante la termocompresión y, en ambos casos, menor que la fluencia de los poliésteres. La goma de xantana, potenció la fluencia de ambos almidones. El contenido en humedad de equilibrio de los films de almidón de yuca fue ligeramente superior al de los films de almidón de maíz, pero la incorporación de las gomas disminuyó su capacidad de adsorción de agua, lo cual podría atribuirse al establecimiento de enlaces de hidrógeno más eficientes entre las cadenas de

los diferentes polímeros, lo que podría reducir el número de puntos activos para la sorción de agua, tal como observaron Sapper et al (2019a) para las mezclas almidón de yuca-goma de gelano en films obtenidos por casting. Sin embargo, estos autores encontraron una mayor capacidad de adsorción de agua de los films mezcla con goma de xantana. La incorporación de gomas también redujo la levemente la capacidad de adsorción de agua de los films de almidón de maíz, pero el efecto no fue significativo. Por lo tanto, la incorporación de las gomas gelano y xantana redujo la capacidad de absorción de agua de las películas, lo que supone disminuir su sensibilidad al vapor agua, haciéndolas más adecuadas para el envasado de alimentos. Los films de poliésteres presentaron valores de contenido en humedad mucho menor, como es esperable de su naturaleza más hidrofóbica.

La solubilidad en agua de los films de almidón de maíz y yuca, expresada como porcentaje de los sólidos del film que se disuelven, no estuvo afectada por la incorporación de gomas, siendo casi del 90%. Tampoco se observaron diferencias significativas en la solubilidad de los films de ambos almidones. No obstante, Sapper et al. (2019a) observaron menores valores para la solubilidad de films de almidón de yuca con gomas de gelano y xantano obtenidos por casting, por lo que el método de obtención del film afecta a las interacciones de las cadenas con las moléculas de agua y por tanto su solubilidad. La película de poliésteres presentó muy baja solubilidad en agua, en coherencia con la naturaleza hidrofóbica de los poliésteres.

Tabla 2. Grosor (*d*), humedad (x_w) y solubilidad (*S*) en agua de los films monocapa de almidón de maíz (AM) y yuca (AY) con y sin goma de gelano (GG) o xantana (GX) y de los films mezcla de poliésteres (P).

MONOCAPAS	ESPESOR (mm)	CONTENIDO DE HUMEDAD (g agua/g pelcula seca)	SOLUBILIDAD (g/ 100 g de película seca)
AY	189 ± 14 ^d	0,091 ± 0,003 ^a	89,5 ± 0,1 ^a
AY-GG	191 ± 18 ^d	0,080 ± 0,004 ^b	89,2 ± 0,2 ^a
AY-GX	200 ± 16 ^c	0,077 ± 0,008 ^b	89,6 ± 0,1 ^{ab}
AM	221 ± 17 ^a	0,083 ± 0,003 ^b	89,0 ± 0,3 ^a
AM-GG	219 ± 20 ^a	0,081 ± 0,003 ^b	89,6 ± 0,1 ^{ab}
AM-GX	214 ± 22 ^b	0,081 ± 0,009 ^b	89,7 ± 0,1 ^{ab}
P (PLA:PHBV:PEG1000)	130 ± 0,01	0,003 ± 0,001	27,3 ± 2,8

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

La Tabla 3 muestra los valores obtenidos para el módulo de elasticidad (EM), la tensión de fractura (TS), porcentaje de elongación en el punto de rotura (%E) y propiedades de barrera (permeabilidad al vapor de agua (WVP) y al oxígeno (OP)), para los diferentes films monocapa. Para el valor de EM se observaron efectos significativos de los tres factores: tipo de almidón, tipo de goma y tiempo de almacenamiento, así como de las interacciones entre ellos. Estos valores fueron mayores para las películas de almidón de yuca que de maíz. En ambos casos se produjo un aumento de EM con el tiempo, siendo dicho aumento más acentuado en el caso del almidón de maíz. La incorporación de gomas aumentó el EM en ambos almidones, pero la

incorporación de GG fue más efectiva para el AY mientras que la GX fue más efectiva en el AM.

La tensión en el punto de fractura (TS) mostró una tendencia similar a los valores obtenidos para EM sin observarse interacción entre tiempo-tipo de goma. Al igual que EM, TS fue mayor para las películas de almidón de yuca que de maíz. En ambos casos se produjo un aumento de los valores con el tiempo, siendo dicho aumento más acentuado (el doble) en el caso del almidón de maíz que contiene más amilosa, (27% frente al 9% del almidón de yuca). La incorporación de gomas dio lugar a valores más altos de TS en comparación los de las películas de almidón sin goma, siendo este aumento más significativo para la GG. Las películas con GX tuvieron valores de TS más estables con el tiempo que los de las películas con GG o sin goma. La GG fue más efectiva que la GX para el incremento de la resistencia en los films de AY, y ambas tuvieron un efecto similar en los films de AM. Para el porcentaje de elongación en el punto de rotura (%E) se observaron, al igual que en EM, efectos significativos de los tres parámetros (tipo de almidón, goma y tiempo de almacenamiento) y de las interacciones entre todos ellos. La extensibilidad de las películas fue mayor para el almidón de maíz que de yuca, pero con el tiempo, se redujo en más de la mitad para el AM mientras que para el AY solo disminuyó muy ligeramente. La incorporación de gomas disminuyó la extensibilidad de las películas, siendo este efecto más significativo en el caso de la GX. Con el tiempo, en el caso de la GG se produjo una disminución a casi la mitad, mientras que en los films con GX (menos extensibles) permaneció constante.

Con respecto a las propiedades de barrera, en el análisis de permeabilidad al vapor de agua (WVP) se observaron efectos significativos de los tres factores y de las interacciones entre el tipo de almidón y tipo de goma. Los films de AM fueron más permeables al vapor de agua que los films de AY. Con el tiempo se produjo un pequeño incremento, más acentuado en el caso del AM. La incorporación de gomas redujo significativamente la permeabilidad al vapor de agua, siendo más efectiva la GX en el caso del AM y con efectos similares de ambas en el caso del AY. Las gomas redujeron el efecto de tiempo en la WVP y en la mayoría de los casos no hubo cambios significativos de esta propiedad con el tiempo.

En la permeabilidad al oxígeno (OP) se observaron efectos similares a los descritos para WVP, con efectos significativos de los tres factores y de las interacciones entre tipo de almidón y tipo de goma. Los films de almidón de maíz fueron también más permeables al oxígeno. Con el tiempo, se produjo un ligero incremento en OP en ambos casos siendo más acentuado para el AM. La incorporación de gomas redujo el valor de este parámetro, tal como observaron Sapper et. al (2019a) para films de almidón de yuca obtenidos por casting, siendo más efectiva la goma xantana.

También con el tiempo aumentó ligeramente la OP de los films con ambos tipos de gomas. La incorporación de gomas fue más efectiva en la promoción del efecto barrera al oxígeno para el almidón de maíz, y en los casos, la GX fue un poco más efectiva.

Los cambios en las propiedades de los films de almidón con el tiempo son atribuibles a los fenómenos de recristalización de la amilosa (Cano et al. 2017) cuya proporción es mayor en el AM, así como la hidratación progresiva de los polímeros en el film. La cristalización da lugar a films más rígidos (con mayor EM) y menos extensibles (menor %E). Mientras que la hidratación promueve la plastificación de la fracción amorfa del films, aumentando la movilidad molecular y favoreciendo los fenómenos dependientes de la difusión como el transporte de masa asociado a la permeación moléculas de agua o gases. En general, se observaron efectos más notables del tiempo de almacenamiento en las propiedades mecánicas que en las de barrera. En las propiedades de barrera, es mencionable el aumento de la WVP de los films de AM sin gomas, que también presentó una mayor humedad de equilibrio, reflejando su mayor carácter higroscópico. En cuanto las propiedades mecánicas, los cambios con el tiempo supusieron un incremento en el módulo de elasticidad y resistencia a la fractura (TS) y un descenso en la extensibilidad que fueron más acusados en el AM, con mayor contenido en amilosa, más sensible a la cristalización, y que fueron mitigados en mayor medida por la goma de xantana. Los films más resistentes fueron los de almidón de yuca con goma de gelano, que también ganaron resistencia y dureza con el tiempo de almacenamiento, con una extensibilidad limitada del 5-3%.

Los films de poliésteres presentaron valores altos del módulo de elasticidad y la tensión de fractura y fueron poco extensibles, con valores de las propiedades mecánicas en el rango de los films de almidón de yuca con gomas, que fueron los más rígidos y resistentes y menos extensibles de las formulaciones con almidón. Los valores del EM aumentaron ligeramente con el tiempo lo que podría atribuirse a la cristalización progresiva del PHBV (Arismendi et al, 2013).

Tabla 3. Propiedades mecánicas (módulo de elasticidad: EM, tensión de fractura: TS y extensibilidad en el punto de fractura (E)) y de barrera (permeabilidad al vapor de agua: WVP y al oxígeno: OP) de los films de almidón de maíz (AM) y de yuca (AY) con y sin goma de gelano (GG) o xantana (GX) a 1 y 5 semanas de almacenamiento.

	EM (MPA)		TS(MPA)		E (%)		WVP G.MM. KPA ⁻¹ .H ⁻¹ . M ⁻²)		OP. 10 ¹⁴ (CM ³ . M ⁻¹ . S ⁻¹ . PA ⁻¹)	
	1 sem	5 sem	1 sem	5 sem	1 sem	5 sem	1 sem	5 sem	1 sem	5 sem
AY	500± 70 ^{c2}	600± 70 ^{c1}	12± 1 ^{bc2}	13± 2 ^{d1}	4± 0,4 ^{c1}	3,± 0,4 ^{b2}	13,4± 1,2 ^{a2}	13,5± 0,7 ^{b1}	3,7± 0,05 ^{c1}	3,92± 0,11 ^{d1}
AY-GG	600± 70 ^{b2}	900± 30 ^{a1}	18± 2 ^{a2}	23± 2 ^{a1}	5± 0,2 ^{c1}	3± 0,4 ^{b2}	11± 1,6 ^{b2}	11± 0,7 ^{c1}	2,60± 0,26 ^{d1}	2,73± 0,13 ^{e1}
AY-GX	700± 40 ^{a2}	700± 80 ^{b1}	14± 4 ^{b2}	17± 1 ^{b1}	3±1 ^{c1}	3,± 0,3 ^{b2}	11,4± 0,9 ^{b2}	13,4± 1,1 ^{b1}	2,40± 0,10 ^{d1}	2,6± 0,3 ^{e1}
AM	140± 60 ^{e2}	374± 20 ^{d1}	7± 1 ^{e2}	13± 1 ^{cd1}	30± 8 ^{a1}	13± 5 ^{a2}	15± 0,8 ^{a2}	19,8± 1 ^{a1}	10,1± 0,72± ^{a1}	11,2± 0,4 ^{a1}
AM-GG	360± 70 ^{d1}	600± 70 ^{c1}	9± 1 ^{d2}	14± 1 ^{c1}	11± 6 ^{b1}	4± 0,4 ^{b2}	13,4± 0,8 ^{ab2}	12,9± 2 ^{b1}	5,3± 0,3 ^{b1}	5,8± 0,2 ^{b1}
AM-GX	500± 100 ^{c2}	660± 30 ^{bc1}	11± 2 ^{c2}	15± 1 ^{c1}	40± 0,6 ^{c1}	3± 0,3 ^{b2}	11,8± 0,6 ^{b2}	12± 1,2 ^{b1}	4,6± 0,04 ^{b1}	4,9± 0,13 ^{c1}
P	780± 194 ^{a1}	860 ±80 ^{a2}	15± 1,6 ^{b1}	16± 1 ^{bc1}	2,4± 0,16 ^{d1}	3,± 0,2 ^{b1}	0,2± 0,03 ^{e1}	0,3± 0,1 ^{e2}	410±7 ^{e1}	432± 3 ^{e2}

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

misma fila para cada parámetro y muestra indican diferencias significativas entre los dos tiempos de almacenamiento ($p < 0.05$).

3.2. Propiedades de las bicapas almidón poliésteres.

La tabla 4 muestra los valores del grosor, contenido de humedad y solubilidad de las bicapas almidón-poliésteres. El grosor de los films bicapa no fue la suma de los grosores de cada una de las monocapas, sino que disminuyó notablemente respecto a ese valor, indicando la fluencia de las mismas durante la termocompresión conjunta. Al comparar las diferencias, se pudo constatar que esta fluencia fue mayor en las bicapas con AM que con AY, a pesar del mayor grosor inicial de las primeras. Esto indica una mayor fluencia de los films de almidón de maíz que los de yuca durante la termocompresión conjunta de las bicapas como resultado de las diferentes interacciones de ambas capas en contacto.

Probablemente, la migración de algunos componentes de los films de poliésteres como el plastificante, promovió en mayor medida la movilidad de los polímeros en el AM y un mayor flujo durante la compresión. El contenido en humedad de equilibrio de las bicapas fue, en general, algo inferior en las bicapas debido a la presencia de la capa hidrofóbica, pero no fue del todo coherente con la humedad de equilibrio de las monocapas. Por ejemplo, fue superior en las bicapas con AM y gomas, aunque se mantuvo el efecto reductor de la humedad de las gomas en las bicapas con AY. Esto de nuevo refleja el establecimiento de diferentes interacciones en los films como resultado de la migración de componentes durante la termocompresión. La solubilidad en agua de las bicapas se redujo considerablemente respecto a la de las monocapas de almidón como resultado de la capa de poliésteres hidrofóbica, y no se observaron diferencias significativas entre las diferentes bicapas, al igual que en las monocapas de almidón.

BICAPAS	ESPESOR (μm)	CONTENIDO DE HUMEDAD (x_w : g agua/g película seca)	SOLUBILIDAD ($w\%$, g/ 100 g de película seca)
AY-P	205 \pm 15 ^{ab}	0,086 \pm 0,006 ^a	74,4 \pm 9,5 ^a
AY-GG-P	240 \pm 20 ^a	0,077 \pm 0,002 ^b	75,3 \pm 2,6 ^a
AY-GX-P	222 \pm 16 ^a	0,074 \pm 0,007 ^b	70,9 \pm 13,5 ^a
AM-P	190 \pm 15 ^b	0,074 \pm 0,007 ^b	71,5 \pm 3,3 ^a
AM-GG-P	230 \pm 20 ^a	0,090 \pm 0,005 ^a	77,4 \pm 10,9 ^a
AM-GX-P	220 \pm 20 ^{ab}	0,082 \pm 0,007 ^b	76,8 \pm 7,9 ^a

Tabla 4. Grosor (d), humedad (x_w) y solubilidad (S) en agua de los films bicapa de almidón-poliésteres (P), con almidón de maíz (AM) y yuca (AY) con y sin goma de gelano (GG) o xantana (GX).

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

La Tabla 5 muestra los valores obtenidos para el módulo de elasticidad (EM), la tensión de fractura (TS), porcentaje de elongación en el punto de rotura (%E) y propiedades de barrera (permeabilidad al vapor de agua (WVP) y al oxígeno (OP)). Con respecto a las propiedades de barrera, la permeabilidad al vapor de agua (WVP) se redujo considerablemente en las bicapas por efecto de la capa de poliésteres, al ofrecer esta una mayor resistencia al transporte. No obstante, los valores fueron algo superiores a la WVP de la capa de P. En general, los valores fueron superiores para las bicapas con AM. Con el tiempo, se produjo un aumento de casi el doble en el caso de las bicapas con AM mientras que con AY se produjo una ligera disminución. La incorporación de gomas en las capas de almidón supuso un aumento de la WVP de las bicapas. Este incremento fue superior en el caso de la GX y también con el tiempo, para ambos tipos de goma. Además, este efecto fue más intenso en el caso de las bicapas con AM. Estos resultados apuntan de nuevo a una diferente migración de compuestos entre capas que provoca distintas interacciones entre componentes que afectan a la estructura de la matriz polimérica de las capas y a su resistencia global al transporte de masa. Las bicapas con mayor capacidad de barrera al vapor de agua fueron las obtenidas con AY sin gomas que mantuvieron los valores más próximos a los de la capa de poliésteres, indicando que en este caso, se dio la menor migración de compuestos entre capas y el mayor mantenimiento de la estructura inicial de las monocapas.

Todos los films bicapa presentaron valores de OP inferiores a los de las correspondientes monocapas de almidón, a pesar del valor del orden de 100 veces superior de la capa de poliésteres. Esto indica la mayor eficacia de las capas de almidón en la bicapa para frenar el transporte de oxígeno. En cuanto al efecto del tipo de almidón y las gomas, se observó un comportamiento paralelo al de las monocapas de almidón: con AM fueron más permeables y la incorporación de gomas redujo la permeabilidad de forma similar para ambas. Las bicapas con AY y gomas presentaron los menores valores de OP y solo hubo ligeros aumentos de OP con el tiempo para las bicapas con AM y con AM y GG.

La mayor capacidad de barrera al oxígeno de las bicapas, en comparación con la monocapas de almidón puede atribuirse a las interacciones de los polímeros en la interfase y a la posible migración de componentes entre capas en la bicapa, que podría aumentar la resistencia del ensamblado al transporte de gases.

La figura 1 muestra de forma comparativa las propiedades de barrera (WVP y OP) de los diferentes films monocapa de almidón y las correspondientes bicapas con el film de poliésteres. Para todos los casos, puede observarse una gran disminución en ambas propiedades de barrera en el ensamblado bicapa, respecto a los valores de las monocapas de almidón. Estas diferencias se mantienen durante el almacenamiento de los films durante 5 semanas, lo que refleja la estabilidad del ensamblado durante el almacenamiento.

Tabla 5. Propiedades mecánicas (módulo de elasticidad: EM, tensión de fractura: TS y extensibilidad en el punto de fractura (E) y de barrera (permeabilidad al vapor de agua: WVP y al oxígeno: OP) de los films bicapa de almidón-poliésteres (P), con almidón de maíz (AM) y yuca (AY) con y sin goma de gelano (GG) o xantana (GX), a 1 y 5 semanas de almacenamiento.

	EM (Mpa)		TS (Mpa)		E (%)		WVP (g.mm/kPa.h. m ²)		OP. 10 ¹⁴ (cm ³ . m ⁻¹ . s ⁻¹ . Pa ⁻¹)	
	1 sem	5 sem	1 sem	5 sem	1 sem	5 sem	1 sem	5 sem	1 sem	5 sem
AY-P	400±70 ^{b1}	300±40 ^{b2}	6±0,8 ^{c1}	3,4±0,5 ^{b2}	6,3±5 ^{a1}	2±0,2 ^{b2}	0,5±0,09 ^{c1}	0,7±0,05 ^{c1}	2,8±0,35 ^{ab1}	3,32±0,41 ^{bc1}
AY-GG-P	860±41 ^{a1}	600±45 ^{a2}	17±3 ^{a1}	11±1 ^{a2}	3±0,7 ^{ab1}	3,3±0,3 ^{b1}	1,1±0,38 ^{b1}	1±0,34 ^{c1}	0,89±0,05 ^{c1}	1,23±0,12 ^{c1}
AY-GX-P	900±36 ^{a1}	600±100 ^{a2}	12±3 ^{b1}	11±1 ^{a1}	1,6±0,4 ^{b1}	3±0,8 ^{b2}	1,2±0,16 ^{b1}	1,1±0,37 ^{c1}	0,71±0,06 ^{c1}	0,95±0,07 ^{c1}
AM-P	160±90 ^{c1}	15±23 ^{c1}	2,7±0,5 ^{d1}	2,1±0,3 ^{c2}	3,5±1,7 ^{a1}	2,5±0,7 ^{b1}	1,3±0,8 ^{b1}	4,5±3 ^{b2}	3,90±0,26 ^{a1}	5,30±0,1 ^{a2}
AM-GG-P	340±40 ^{b1}	150±30 ^{c2}	6,7±0,8 ^{c1}	3,7±0,5 ^{b2}	11±6,5 ^{a1}	15±8,5 ^{a2}	3,2±1 ^{ab1}	3,9±2,6 ^{b1}	2,26±0,47 ^{b1}	3,6±0,3 ^{b2}
AM-GX-P	300±60 ^{b1}	100±30 ^{c2}	5,1±1,2 ^{c1}	2,3±0,5 ^{c2}	5,4±2,9 ^{a1}	15,5±3,1 ^{a2}	4,2±1,3 ^{a1}	5,9±1,5 ^{a2}	1,95±0,06 ^{b1}	2,3±0,7 ^{bc1}

Diferentes letras superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre formulaciones ($p < 0.05$). Diferentes números superíndices dentro de la misma fila para cada parámetro y muestra indican diferencias significativas entre los dos tiempos de almacenamiento ($p < 0.05$).

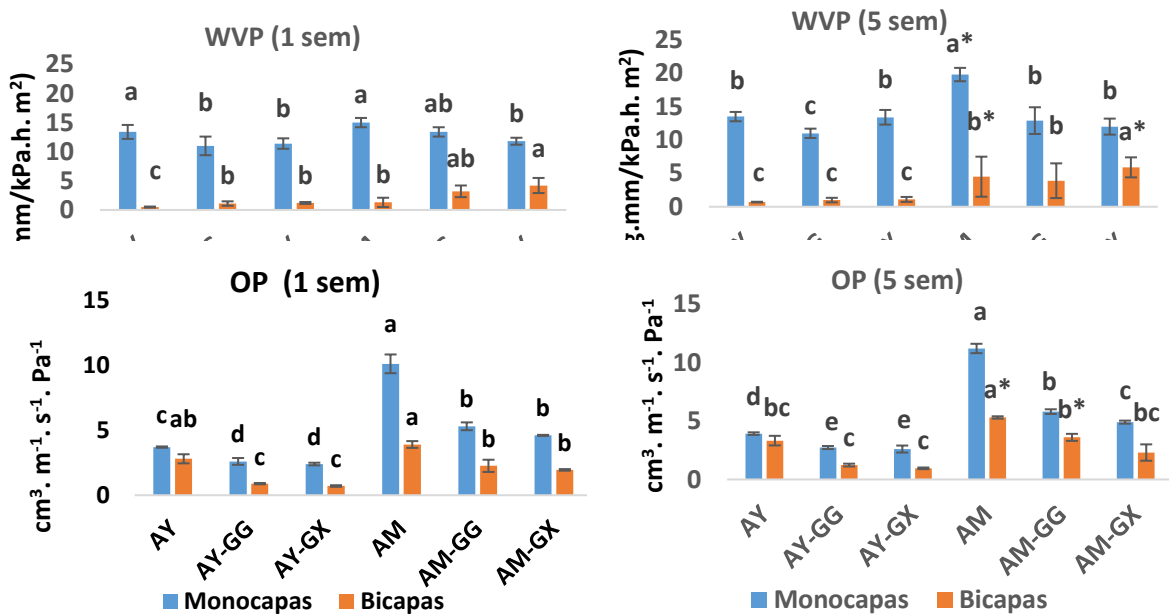


Figura 1. Propiedades barrera (WVP y OP) de las monocapas de almidón (barras azules) y las correspondientes bicapas con poliésteres (barras naranjas) a 1 y 5 semanas de almacenamiento. Diferentes letras corresponden a muestras diferentes a cada tiempo y los * indican diferencias significativas en la propiedad debidas al tiempo de almacenamiento.

La Figura 2 muestra de forma comparativa las propiedades mecánicas de las bicapas, en relación a los valores de las correspondientes monocapas de almidón. Las bicapas con AY y gomas (con valores de las propiedades mecánicas similares a los de la capa de poliésteres) presentaron valores de EM mayores que las de sus monocapas de almidón y del orden del valor de la capa de poliésteres. En el resto de los casos el EM fue menor, o del orden del de la monocapa hidrofílica. Esto indica que es la capa de almidón la que mayormente determina la rigidez de la bicapa. Las bicapas con mayor módulo de elasticidad fueron las formadas AY y gomas.

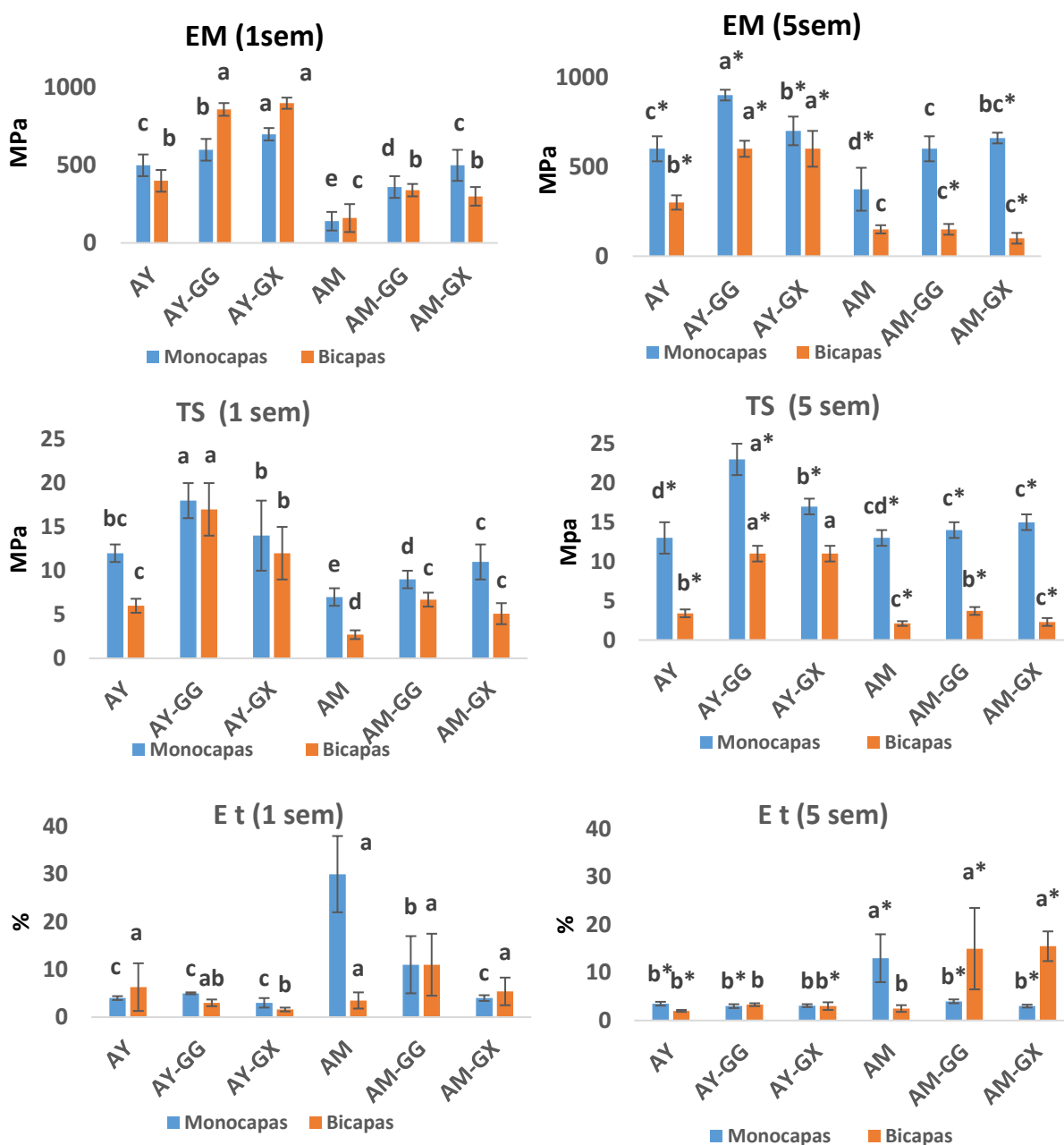


Figura 2. Propiedades mecánicas (EM, TS y E) de las monocapas de almidón (barras azules) y las correspondientes bicapas con poliésteres (barras naranjas) a 1 y 5 semanas de

*almacenamiento. Diferentes letras corresponden a muestras diferentes a cada tiempo y los * indican diferencias significativas en la propiedad debidas al tiempo de almacenamiento.*

Las bicapas presentaron resistencias a la rotura (TS) similares a las de las monocapas hidrofílicas cuando se utilizó almidón de yuca con gomas, pero fue menor en el resto de los casos donde las monocapas de almidón eran menos resistentes que la de poliésteres. Esta evolución fue similar a la del EM, indicando que cuando la resistencia de las monocapas es similar, la bicapa es igualmente resistente, pero pierde resistencia respecto a la de la capa más débil cuando las dos capas difieren en resistencia. La fuerza de adhesión entre capas en la interfase también afectará a la resistencia global de la bicapa. La extensibilidad de las bicapas fue similar o inferior a la de las correspondientes monocapas de almidón y del orden de la extensibilidad de la capa de poliésteres, que actúa como limitante a la extensión en todos los casos. Al contrario de lo observado en las monocapas, el EM de las bicapas disminuyó con el tiempo en todos los casos. Esto podría asociarse a la hidrólisis parcial del poliéster en contacto con la capa hidrofílica de almidón con un contenido en humedad alto en contacto directo con los poliésteres (Requena et al., 2018). Los valores más estables fueron los de la bicapa con AM sin gomas que ya fueron muy bajos a tiempo inicial. La resistencia a la fractura de las bicapas también disminuyó con el tiempo en todos los casos mientras que la extensibilidad se mantuvo más estable, pero con fluctuaciones. Los menores cambios en las propiedades mecánicas de las bicapas se dieron para las muestras con AY-GX y AY-GG que presentaron también los valores mayores del EM y resistencia a la fractura. La WVP de las bicapas de AY con gomas fue algo mayor que sin gomas, pero la OP fue menor y la más baja de todas. Además la capacidad barrera no cambia con el tiempo. Las capas evolucionan con el tiempo de forma diferente de forma EEEaislada que en el ensamblado probablemente debido a la migración de los componentes de ambas que afecta a las propiedades funcionales.

4. CONCLUSIONES.

La incorporación de goma de gelano y goma de xantana mejoró las propiedades mecánicas de los films de almidón de yuca y maíz, siendo esta mejora más notable en los films de almidón de maíz que presentaron valores inferiores del módulo de elasticidad y resistencia a la fractura, aunque fueron más extensibles. Ambas gomas disminuyeron la permeabilidad al vapor de agua de los films de almidón, siendo los films de almidón de yuca con gomas los menos permeables al vapor de agua. Este efecto se dio también para la permeabilidad al oxígeno, siendo igualmente los films de AY con gomas los menos permeables. Las propiedades de barrera de los films de almidón fueron bastante estables con el tiempo, pero aumento el módulo de elasticidad y la resistencia a fractura de los films haciéndose menos extensibles. Los films más estables en sus propiedades mecánicas fueron los de AY, especialmente

con goma de xantana. Las bicapas con films de almidón y poliésteres presentaron alta barrera al vapor de agua y al oxígeno, siendo las bicapas de AY con gomas las presentaron los menores valores de permeabilidad. Igualmente estas bicapas presentaron el mayor módulo de elasticidad y resistencia a la fractura, presentando una extensibilidad en el rango de las correspondientes monocapas. Aunque el EM y la resistencia de las bicapas disminuyeron con el tiempo de almacenamiento, las bicapas con AY y gomas presentaron valores muy altos y adecuados para el envasado de alimentos.

5. BIBLIOGRAFÍA.

- Arismendi, C., Chillo, S., Conte, A., Del Nobile, M. A., Flores, S., & Gerschenson, L. N. (2013). Optimization of physical properties of xanthan gum/tapioca starch edible matrices containing potassium sorbate and evaluation of its antimicrobial effectiveness. *LWT - Food Science and Technology*, 53(1), 290-296.
- Armentano, I., Fortunati, E., Burgos, N., Dominici, F., Luzi, F., Fiori, S., et al. (2015). Bio-based PLA_PHB plasticized blend films: Processing and structural characterization. *LWT-Food Science and Technology*, 64(2), 980e988.
- Brigham, C. (2017). Biopolymers: Biodegradable alternatives to traditional plastics. In *Green chemistry* (pp. 753-770).
- Cano, A., Chafer, M., Chiralt, A., & Gonzalez-Martinez, C. (2017). Strategies to improve the functionality of starch-based films. *Handbook of composites from renewable materials* (pp. 311-337).
- Cortés, J.F., Fernandez, A.L., Mosquera S.A., Velasco, R. (2014) Assesment of mechanical, optical and barrier properties in active films from cassava starch *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial Vol 12 No. 1* (88-97).
- Dilkes-Hoffman, L. S., Pratt, S., Laycock, B., Ashworth, P., & Lant, P. A. (2019). Public attitudes towards plastics. *Resources, Conservation and Recycling*, 147, 227-235.
- Fabra, M. J., Talens, P., & Chiralt, A. (2008). Effect of alginate and λ -carrageenan on tensile properties and water vapour permeability of sodium caseinate-lipid based films. *Carbohydrate Polymers*, 74(3), 419-426. doi:10.1016/j.carbpol.2008.03.010.
- Fialho, A. M. Moreira, L. M. Granja, A. T. Popescu, A. Hoffmann, O. K. & Sá-Correia, I. (2008) "Occurrence, production, and applications of gellan: current state and perspectives," *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 79, no. 6, pp. 889–900.
- Jiménez, A. Fabra, M. J. Talens, P. and Chiralt, A. (2012). "Edible and biodegradable starch films: a review," *Food and Bioprocess Technology*, vol. 5, no. 6.
- Kim, S. R. B. Choi, Y. G. Kim, J. Y. & Lim, S. T. (2015) "Improvement of water solubility and humidity stability of tapioca starch film by incorporating various gums," *LWT - Food Science and Technology*, vol. 64, no. 1, pp. 475–482.
- Liu, Q., Wu, C., Zhang, H., & Deng, B. (2015). Blends of polylactide and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with low content of hydroxyvalerate unit: Morphology, structure, and property. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(42).
- Moreno, O., Atarés, L., Chiralt, A., Cruz-Romero, M. C., & Kerry, J. (2018). Starch-gelatin antimicrobial packaging materials to extend the shelf life of chicken breast fillets. *LWT*, 97, 483-490. doi:10.1016/j.lwt.2018.07.005.
- Muller, J., González-Martínez, C., & Chiralt, A. (2017). Poly(lactic) acid (PLA) and starch bilayer films, containing cinnamaldehyde, obtained by compression moulding. *European Polymer Journal*, 95, 56-70.
- Ortega-Toro, R., Morey, I., Talens, P., & Chiralt, A. (2015). Active bilayer films of thermoplastic starch and polycaprolactone obtained by compression molding. *Carbohydrate Polymers*, 127, 282e290.
- Ortega-Toro, R., Bonilla, J., Talens, P., & Chiralt, A. (2017). Future of Starch-Based Materials in Food Packaging. In *Starch-Based Materials in Food Packaging*.

- Requena, R., Vargas, M., & Chiralt, A. (2018). Obtaining antimicrobial bilayer starch and polyester-blend films with carvacrol. *Food Hydrocolloids*, 83, 118-133. doi:10.1016/j.foodhyd.2018.04.045.
- Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., & Dalla Rosa, M. (2008). Biodegradable polymers for food packaging: A review. *Trends in Food Science & Technology*.
- Savadekar, N. R., & Mhaske, S. T. (2012). Synthesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films. *Carbohydrate Polymers*, 89(1), 146-151.
- Samsudin, H. and Hani, N. M. (2017), "Chapter 8 - Use of Starch in Food Packaging," in *Starch-Based Materials in Food Packaging*. Eds., pp. 229–256, Academic Press.
- Sapper, M., Talens, P., & Chiralt, A. (2019a). Improving functional properties of cassava starch-based films by incorporating xanthan, gellan, or pullulan gums. *International Journal of Polymer Science*, 2019 doi:10.1155/2019/5367164 .
- Sapper, M., Palou, L., Pérez-Gago, M. B., & Chiralt, A. (2019b). Antifungal starch-gellan edible coatings with thyme essential oil for the postharvest preservation of apple and persimmon. *Coatings*, 9(5) doi:10.3390/COATINGS9050333.
- Shogren, R., Wood, D., & Glenn, G. (2019). Plant-based materials and transitioning to a circular economy. *Sustainable Production and Consumption*, 19, 194-215.
- Thongpina, C., Tippuwanan, C., Buaksuntear, K., & Chuawittayawuta, T. (2017). Mechanical and thermal properties of PLA melt blended with high molecular weight PEG modified with peroxide and organo-clay .
- Valencia-Sulca, C., Vargas, M., Atarés, L., & Chiralt, A. (2018). Thermoplastic cassava starch-chitosan bilayer films containing essential oils. *Food Hydrocolloids*, 75, 107.