



Revista Venezolana de Ciencia y Tecnología de Alimentos. 7 (1): 065-093. Enero-Junio, 2016

<https://sites.google.com/site/1rvcta>

ISSN: 2218-4384 (versión en línea)



Asociación RVCTA, 2016. RIF: J-29910863-4. Depósito Legal: ppi201002CA3536.

Revisión

## **Películas biodegradables a base de almidón: propiedades mecánicas, funcionales y biodegradación**

Biodegradable films based on starch: mechanical/functional properties and biodegradation

Rafael Antonio **Oropeza González**<sup>1</sup>, Adriana Isabel **Montes Hernández**<sup>1</sup>,  
Carlos Alberto **Padrón Pereira**<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Investigador(a) independiente. 4-347 Dufferin Street, Carberry, Manitoba, R0K 0H0, Canadá.

E-correos: roropeza@ull.es, amhernan@ull.es

<sup>2</sup>Asociación RVCTA. Avenida Andrés Bello N° 101-79, Sector La Pastora, Municipio Valencia, Estado Carabobo, C. P. 2001, Venezuela. E-correo: carlospadron1@gmail.com

Aceptado 29-October-2016

### **Resumen**

El envasado es la principal fuente de desechos plásticos contaminantes. Del volumen total de desechos plásticos en el mundo, la mayor parte corresponde al envasado de alimentos. Las películas biodegradables han sido utilizadas en numerosas aplicaciones con diferentes aspectos debido a la versatilidad de sus propiedades y por factores medioambientales. El interés se ha incrementado en la búsqueda de materiales para envasado proveniente de fuentes renovables. Entre los polímeros utilizados, el almidón reviste el mayor interés por su abundancia en la naturaleza, biodegradabilidad, ser renovable y de bajo costo. Por sus limitaciones, permanentemente se llevan a cabo investigaciones que evalúan la mezcla del almidón con diversos componentes en el desarrollo de nuevas películas biodegradables. La literatura al respecto es considerable y en este trabajo parte de ella fue revisada y compilada, para dar una idea del estatus de las películas a base de almidón, con énfasis en las propiedades mecánicas.

**Palabras claves:** biodegradación, envasado de alimentos, nanotecnología, películas de almidón, propiedades mecánicas y de barrera.

### Abstract

Packaging is the main source of plastic waste, and the largest part of total volume of plastic waste is related to food packaging. Biodegradable films have been used in numerous applications with different aspects because of the versatility of its properties and environmental factors. Interest has increased in the potential use of packaging materials from renewable sources. Among the natural polymers, starch is of interest because of its wide availability, biodegradability, renewability and low cost. The mixture of starch with diverse components for the development of new biodegradable films is evaluated permanently, by its limitations. The literature is considerable. In this work part of the information was reviewed and compiled to give an insight of the status of starch-based films, with an emphasis on mechanical properties.

**Key words:** barrier and mechanical properties, biodegradation, starch films, food packaging, nanotechnology.

### Nota

El desarrollo de nuevos productos y la innovación podría ayudar a cambiar los patrones de uso del plástico en el futuro; no obstante, las películas biodegradables no son una solución a esparcir desperdicios, mientras que la prevención, el manejo de desechos y la conciencia pública, sí.

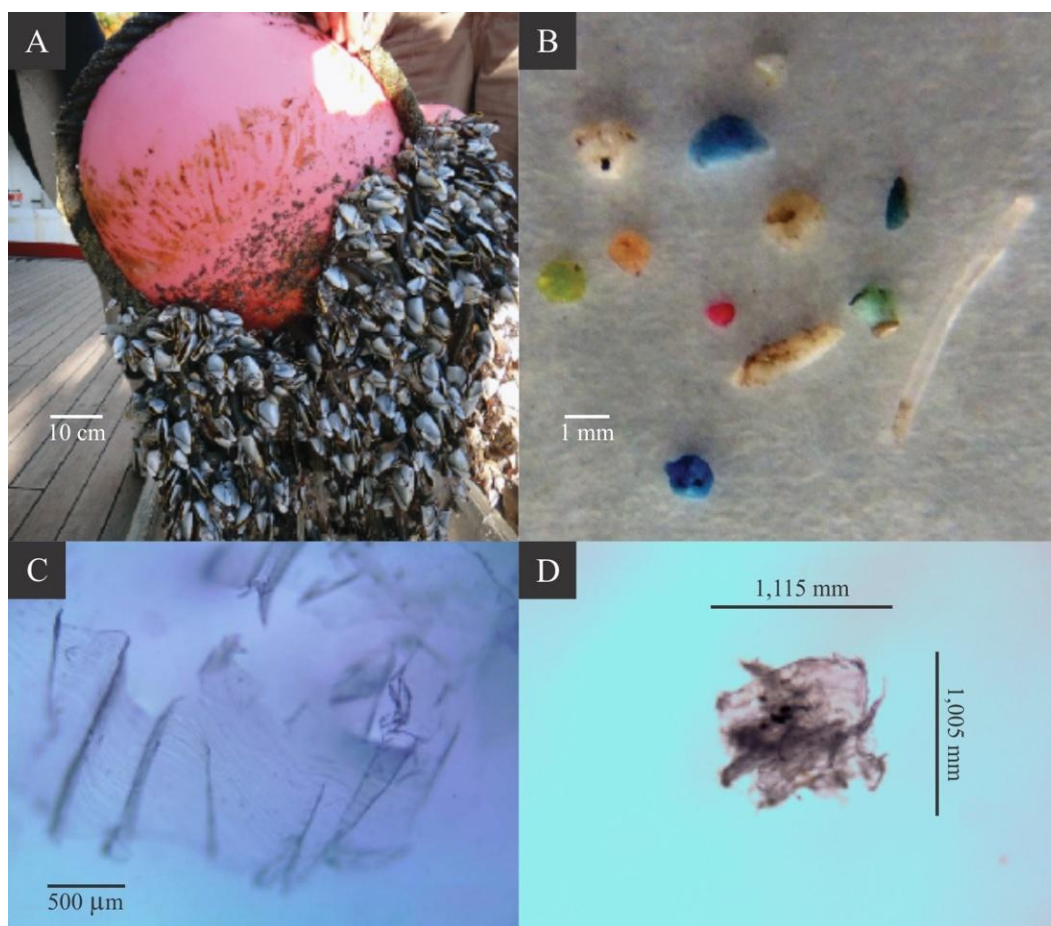
## INTRODUCCIÓN

Las películas y recubrimientos se han utilizado durante siglos para proveer el reemplazo y/o reforzar las capas naturales, para prevenir la pérdida de humedad, permitir el intercambio de gases, proporcionar esterilidad y evitar la pérdida de componentes; lo expuesto, hoy en día aún se mantiene (Pavlaty y Orts, 2009). Por otro lado, en los últimos años ha surgido un creciente interés en las películas biopoliméricas, debido principalmente a la preocupación por la eliminación de los materiales plásticos convencionales derivados del petróleo. La degradación de los plásticos requiere un largo tiempo para su descomposición, alcanzando con ello un nivel crítico de daños irreversibles al medioambiente. Por el contrario, las películas de origen orgánico a partir de recursos renovables se degradan fácilmente (López-García y Jiménez-Martínez, 2015).

Se ha calculado que en 192 países costeros se generaron 275 millones de toneladas

métricas de desechos plásticos, de las cuales entre 4,8 y 12,7 millones ingresaron a los océanos, y modelos predictivos estiman que ingresarán entre un 15 y 40 % más en el año 2025 (Jambeck *et al.*, 2015).

El plástico flotante se compone principalmente de polietileno, con polipropileno y poliestireno, y la ingesta documentada incluye mamíferos, aves marinas, tortugas, una amplia variedad de peces e invertebrados (Goldstein y Goodwin, 2013) (Fig. 1A y 1B). Peligros asociados incluyen además de los componentes físicos, el de sustancias químicas persistentes, bioacumulativas y tóxicas, con efectos adversos como el decremento de poblaciones de peces (Rochman *et al.*, 2013). Lönnstedt y Eklöv (2016) mostraron que la exposición a partículas de poliestireno (microplástico) en concentraciones de 90  $\mu\text{m}$ , de relevancia medioambiental, inhibe incubar, disminuye las tasas de crecimiento y altera las preferencias de alimentación y comportamientos innatos de larvas de la perca europea (*Perca fluviatilis*).



**Figura 1.-** Crustáceos (*Lepas* spp.) creciendo en una boya (A) y microplásticos ingeridos por un solo individuo (B) (Goldstein y Goodwin, 2013). Películas plásticas extraídas del tracto gastrointestinal de productos pesqueros (C y D) (Rochman *et al.*, 2015a; 2015b).

Rochman *et al.* (2015a) recuperaron del tracto digestivo de diversas especies de pescados y mariscos expendidos para consumo humano en pescaderías y/o por pescadores en Indonesia y Estados Unidos, fragmentos, películas ('films'), espumas ('foams') y monofilamentos de plástico (Fig. 1C y 1D), lo que plantea inquietudes con relación a la salud humana.

El Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea adoptaron medidas con el fin de reducir de forma sostenida en su territorio el consumo de bolsas de plástico ligeras, y entre sus considerandos, uno destaca que algunas bolsas de plástico se etiquetan como

oxobiodegradables u oxodegradables, pero en esas bolsas se incorporan aditivos a los plásticos convencionales, y debido a la presencia de dichos aditivos, con el paso del tiempo el plástico se fragmenta en pequeñas partículas que permanecen en el medioambiente, y por tanto, puede inducir a error designar esas bolsas como biodegradables, ya que puede que no sean una solución a la dispersión de basura, sino que, por el contrario, aumenten la contaminación (PE/CUE, 2015).

El problema ambiental causado por los polímeros no biodegradables tiene que ser reducido al mínimo y preferentemente

eliminado, y la idea de utilizar biopolímeros (a partir de recursos renovables y biodegradables) en el envasado para contribuir al desarrollo sostenible es reconocida. Los biopolímeros producidos por microorganismos (p. ej. goma gelana, pululano), por síntesis química (p. ej. poli(ácido láctico)) y los directamente extraídos de la biomasa, tales como, proteínas (p. ej. caseína, gluten) y polisacáridos (p. ej. celulosa, carragenano, almidón) son algunos de los más utilizados en aplicaciones de envasado de alimentos (Ferreira *et al.*, 2016).

Respecto al almidón, los almidones nativos y modificados han recibido considerable atención para la formulación de películas biodegradables debido a su naturaleza completamente biodegradable, característica comestible y bajo costo (Versino *et al.*, 2016), no obstante, las películas elaboradas solamente con almidón poseen poca resistencia al agua, propiedades mecánicas y actividad antimicrobiana (Arifin *et al.*, 2016). El propósito de adicionar plastificantes a las películas de almidón, es evitar la fragilidad de estas y mejorar su flexibilidad, puesto que el plastificante juega un papel importante en la estructura y propiedades de la película polimérica formada (Müller *et al.*, 2008; Arrieta y Palencia, 2016).

En razón de lo expuesto, el interés es creciente y genera considerable literatura. En este trabajo parte de ella se revisó y compiló con miras a dar una idea del estatus de las películas a base de almidón, con énfasis en las propiedades mecánicas y de barrera.

## CONTENIDO

1.- Efectos de diversos componentes de las películas en las propiedades mecánicas, de barrera y otras

1.1.- Nanotecnología

2.- Biodegradación

## REVISIÓN DE LA LITERATURA

### 1.- Efectos de diversos componentes de las películas en las propiedades mecánicas, de barrera y otras

La funcionalidad definitiva de las películas está relacionada, en parte, con las propiedades mecánicas (como la resistencia a la tensión, elongación a la rotura), con las propiedades funcionales (como barrera al vapor de agua, oxígeno, dióxido de carbono) y propiedades físicas (como la opacidad y el color) (Silva-Weiss *et al.*, 2013; López-García y Jiménez-Martínez, 2015), entre otras.

Torres *et al.* (2011) usaron el almidón extraído de 12 cultivos andinos: raíz de zanahoria blanca o apio (*Arracacia xanthorrhiza*), semilla de garbanzo (*Cicer arietinum*), plátano (*Musa paradisiaca*), tubérculo de oca (*Oxalis tuberosa*), raíz de yuca (*Manihot esculenta*), raíz de batata (*Ipomoea batatas*), tubérculo de papa amarilla (*Solanum goniocalyx*) y tubérculos de 5 variedades de papa blanca (*Solanum tuberosum*). Prepararon películas empleando glicerol en una relación 2:5 (glicerol:almidón en base seca) y determinaron propiedades mecánicas. Los más altos valores de elongación a la rotura correspondieron a las películas de yuca y batata. El más alto valor para el módulo de Young lo ofreció la película basada en batata y el menor la basada en zanahoria blanca. Las propiedades mecánicas fueron dependientes de la fuente de almidón utilizada.

dos Reis *et al.* (2014) estudiaron el efecto de la concentración de almidón (5-10 %) de ñame (cv. São Bento), plastificante (10-50 %) y temperatura de proceso (300-315 °K) sobre las propiedades mecánicas, solubilidad y permeabilidad de películas. Las propiedades mecánicas fueron altamente influenciadas. Las propiedades de deformación y elongación obtuvieron valores más altos cuando se emplearon temperaturas más bajas y mayores concentraciones de plastificante (glicerol), y

con relación a la fuerza de ruptura el efecto fue contrario, al disminuir el glicerol y aumentar la temperatura de secado, aumentó. Bajas concentraciones del plastificante aumentaron la resistencia a la tensión en las películas. Estos resultados fueron coincidentes con los de Bertuzzi *et al.* (2012) y Valderrama-Solano y Rojas de Gante (2014) con relación a que un incremento en la elongación y disminución en la resistencia a la tensión fue observado cuando se incrementó la concentración del plastificante, en películas basadas en almidón de maíz con alto contenido de amilosa gelatinizadas a baja temperatura y basadas en harina de maíz (genotipo azul), respectivamente. En el trabajo de dos Reis *et al.* (2014) también se evidenció que niveles más altos de almidón y glicerol aumentaron la solubilidad en agua de las películas, y la temperatura y el glicerol influenciaron positivamente la permeabilidad. Müller *et al.* (2008) encontraron que la humedad relativa del aire y el tipo de plastificante y su concentración afectan el coeficiente de solubilidad de agua en las películas y consecuentemente la permeabilidad al vapor de agua. Bajo condiciones de baja humedad relativa, las películas han mostrado menor deformación por punción, casi independientemente de la concentración de plastificante, mientras que en condiciones de alta humedad relativa las películas con glicerol han presentado mayores valores de deformación por punción (películas más deformables); y el resultado contrario se ha obtenido con sorbitol. Un aumento en la humedad relativa incrementa la hidratación de las películas (Bonilla *et al.*, 2015). Cabe destacar que dependiendo de la aplicación, el envasado de alimentos puede requerir un material deformable o no deformable (Alves *et al.*, 2007).

La adición de plastificantes (glicerol, sorbitol y su combinación, a concentraciones de 15, 30 y 45 %) a soluciones de formación de películas con almidón de “palma de azúcar” (*Arenga pinnata*) ayudó a superar la naturaleza

frágil y quebradiza de películas sin plastificante. El incremento en la concentración del plastificante resultó en un aumento en el espesor, contenido de humedad y solubilidad, y por el contrario, la densidad y absorción de agua de las películas disminuyó con el aumento de la concentración del plastificante. Mostraron mayor solubilidad las que contenían glicerol y glicerol-sorbitol y menor efecto sobre el contenido de humedad y absorción de agua las películas plastificadas con sorbitol (Sanyang *et al.*, 2016a). Las películas con sorbitol tienen menor contenido de humedad que las que contienen glicerol (Poeloengasih *et al.*, 2016). El tipo de plastificante y su concentración influencia el espesor de la película, densidad, contenido de humedad, solubilidad, la capacidad de hinchamiento y la absorción de agua (Sanyang *et al.*, 2015a); mejora significativamente las propiedades de la película (Sanyang *et al.*, 2016a). Cuando se adiciona el plastificante, se restablecen nuevas interacciones moleculares entre este y las cadenas poliméricas lo cual genera mayor movilidad y facilidad de vibración de los grupos hidroxilo (Arrieta y Palencia, 2016).

Sanyang *et al.* (2015b) apreciaron que cuando la concentración de glicerol se aumentó, las películas plastificadas mostraron la más alta reducción en la resistencia a la tensión en comparación con las películas plastificadas con sorbitol y glicerol-sorbitol. El mismo resultado expresado a la inversa, apreciaron Sánchez-Aldana *et al.* (2015), que a bajas concentraciones de glicerol la tensión fue mayor (como ocurrió a dos Reis *et al.*, 2014) y citan que el incremento en la concentración de plastificante reduce las fuerzas intermoleculares con lo que se aumenta la flexibilidad y se reduce la resistencia de los materiales. La disminución de resistencia a la tensión de películas basadas en almidón por el aumento en la concentración del plastificante ha sido documentada por diversos autores (Dias *et al.*, 2010; Muscat *et al.*, 2012; Jouki *et al.*, 2013). Inicialmente las películas de biopolímero de

almidón con plastificante son muy flexibles y luego de varios días se estabilizan y tornan más resistentes a la rotura por tracción manual (Arrieta y Palencia, 2016).

La adición de sorbitol a películas de almidón de “palma de azúcar” elevó la temperatura de degradación de térmica a valores más altos, lo que incrementó la estabilidad térmica de las películas con sorbitol más que en las que se utilizó glicerol (Sanyang *et al.*, 2015a). Cuando se utilizó celulosa derivada de esa planta, en mezcla de 1 a 10 % sobre la base del almidón como material para reforzar (películas compuestas y con combinación de glicerol y sorbitol en relación 1:1), un incremento en la resistencia a la tensión y el módulo de Young, como también, disminución en la elongación a la rotura fue observado; y la adición de 1 % de celulosa mejoró la permeabilidad al vapor de agua de las películas compuestas en un 63,53 % en comparación a las películas sin celulosa (Sanyang *et al.*, 2016b). Como se comentó previamente, una disminución en la resistencia a la tensión y un incremento en la elongación ocurre cuando se incrementa la concentración del plastificante; con la inclusión de celulosa sucedió lo contrario.

En películas, a las que se adicionó carboximetilcelulosa en base al almidón en concentraciones de 5, 10, 15 y 20 % (p/p), los valores de permeabilidad al vapor de agua disminuyeron en todas en comparación con una película empleada como control (sin carboximetilcelulosa), y el menor valor se obtuvo con concentración de 15 % (p/p); y en relación con la resistencia a la tensión el incremento fue proporcional con el aumento de la concentración (Ghanbarzadeh *et al.*, 2011).

En películas basadas en mezclas de almidón/alcohol polivinílico con concentraciones de 9, 17, 25 y 30 % de almidón, y usando glicerol como plastificante, Râpă *et al.* (2014) observaron que al aumentar la cantidad de almidón en la mezcla se disminuye la resistencia a la tensión y

elongación a la rotura. El comportamiento de la formación de películas utilizando almidón de bajo y alto contenido de amilosa (en mezcla con un poliol) fue estudiado por Muscat *et al.* (2012); estos autores emplearon como plastificante glicerol y xilitol de manera individual y combinados (1:1) a distintas concentraciones. Las películas con almidón de alto contenido de amilosa exhibieron mayor temperatura de transición vítrea, resistencia a la tensión, módulo de elasticidad y menor elongación a la rotura que las películas de bajo contenido de amilosa. Almidón de maíz con 25 % de amilosa y almidón de maíz con alto contenido de amilosa (80 %) fueron utilizados como materiales para preparar películas de almidón/alcohol polivinílico (empleando glicerol) con el propósito de estudiar los efectos de los contenidos de amilosa sobre las propiedades mecánicas y resistencia al agua. Las películas con alto contenido de amilosa presentaron mayor resistencia a la tensión y elongación a la rotura (en general, mejores propiedades mecánicas) y menor absorción de agua, solubilidad en agua y permeabilidad al vapor de agua (en general, mayor resistencia al agua) que las películas con almidón de menor contenido de amilosa. La fuerte interacción intermolecular que se forma entre el almidón con alto contenido de amilosa y el alcohol polivinílico puede mejorar las propiedades (Liu *et al.*, 2016).

Un factor que afecta las propiedades las propiedades mecánicas y microestructurales de las películas basadas en almidón es el envejecimiento (definido como tiempo de almacenamiento). Apriyana *et al.* (2016) observaron en películas almacenadas por 1, 4 y 8 semanas, que el contenido de humedad y la solubilidad inicialmente aumentó después de 1 semana y disminuyó luego de 4, independientemente de la concentración de glicerol utilizada (20, 30, 40, 50 %), como también que, la cristalinidad tiende a disminuir después de 8 semanas de almacenamiento. El envejecimiento de las películas afecta de

manera significativa las propiedades mecánicas, se produce un aumento de la resistencia pero también una reducción de la elasticidad (Acosta *et al.*, 2013). El efecto del envejecimiento sobre la resistencia a la tensión parece ser altamente dependiente de la composición del plastificante (Schmitt *et al.*, 2015).

Bertuzzi *et al.* (2012) señalaron que el grado de cristalinidad de las películas depende de la habilidad de la cadena para formar cristales como también de la movilidad de las cadenas durante el proceso de cristalinización y como consecuencia, las películas de mayor espesor requieren mayor tiempo de secado, y por tanto, con el espesor de la película se espera un aumento en la cristalinidad. Estos autores detectaron un incremento en la cristalinidad relativa con el incremento en el espesor de la película. El espesor de una película depende en gran medida de la naturaleza y la composición de la película (Sebti *et al.*, 2007). A manera de ejemplo, en el conjunto de valores informados por algunos autores, el espesor osciló entre 0,20 y 105  $\mu\text{m}$  (Maizura *et al.*, 2007; Sebti *et al.*, 2007; Valderrama-Solano y Rojas de Gante, 2014; Das y Chowdhury, 2016). También, el grado de cristalinidad de películas de almidón depende de la temperatura, el tiempo requerido para secar la película y humedad del aire; respecto a esta última, una alta cristalinidad relativa es dependiente durante la formación de la película (Bertuzzi *et al.*, 2012). El tiempo total de secado de películas basadas en almidón se reduce significativamente con el aumento de la temperatura del aire caliente. A medida que la temperatura aumenta (de 45 a 60 °C) el secado se reduce (Saini *et al.*, 2012). Además, la cristalinidad de la película está relacionada a la capacidad de reorganización de la cadena de polímero, y por lo tanto, la cristalinidad relativa de la película debería incrementarse con el contenido de plastificante. Las propiedades mecánicas son fuertemente dependientes del contenido de agua debido a la naturaleza hidrofílica de las películas de almidón (Bertuzzi *et al.*, 2012).

El almidón posee gran cantidad de grupos hidroxilo en su estructura que le confiere una gran hidrofiliidad, la cual se mantiene en los productos biodegradables obtenidos a partir de él. Para lograr disminuir esta tendencia y evitar los efectos negativos de este comportamiento, se han efectuado investigaciones orientadas hacia la modificación del almidón mediante reacciones químicas que alteran los grupos hidroxilo, asociándolo con otros polímeros menos hidrofílicos o modificando la superficie de los productos finales para alterar por vía química los grupos hidroxilo exteriores o mediante vía física empleando sistemas de bloqueo como recubrimientos superficiales (Ceron-M., 2013). La modificación química del almidón involucra la derivatización de sus moléculas a través de eterificación, esterificación, cationización, entrecruzamiento y oxidación (Tirado-Gallegos *et al.*, 2016).

Zamudio-Flores *et al.* (2013) han descrito que la oxidación es un método de modificación química en el cual grupos hidroxilo de la unidad anhidroglucosa del almidón pueden ser sustituidos por grupos funcionales carbonilo o carboxilo. Como paso previo a la realización de las películas biodegradables se elabora la solución formadora de película o filmogénica, cuya caracterización reológica es una determinación fundamental para conocer la viscosidad de estas soluciones antes de que se conviertan en películas y proporciona una mayor comprensión de la relación estructura-función en los materiales poliméricos. En tal sentido, caracterizaron reológicamente soluciones formadoras de películas de almidones oxidados (0,5; 1,0 y 1,5 % p/v con hipoclorito de sodio) de avena (*Avena sativa* L. cv Bachíniva) y de sus respectivas mezclas con quitosano, donde las curvas de flujo mostraron un comportamiento no-newtoniano pseudoplástico. Con las soluciones elaboraron películas a las cuales evaluaron las propiedades mecánicas, cuyos valores indicaron que la resistencia a la

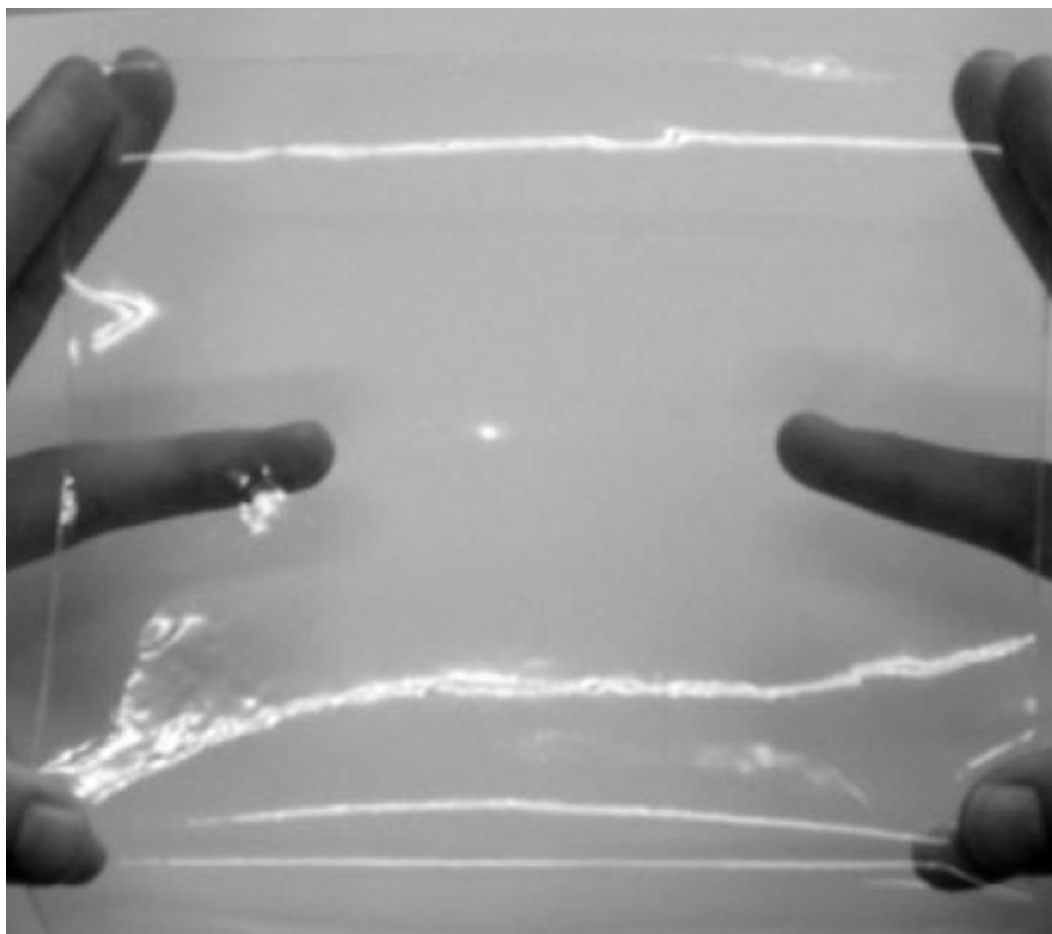
tensión y el módulo de elasticidad se incrementaron al aumentar el nivel de oxidación y la adición de quitosano, sin que se observaran diferencias significativas en el porcentaje de elongación. Argüello-García *et al.* (2014) evaluaron las propiedades de películas basadas en almidón de frutos inmaduros de “banana” y zeína de maíz. El almidón nativo fue aislado y sometido a un procedimiento de oxidación con hipoclorito de sodio a 2 concentraciones (2,5 y 3,5 %), lo que causó eliminación de lípidos, proteínas y disminución de la amilosa aparente por efecto de la oxidación. Las películas elaboradas con los almidones oxidados mostraron mayores valores de resistencia a la tensión, porcentaje de elongación a la rotura y menores de permeabilidad al vapor de agua con respecto a las propiedades de la película elaborada con almidón nativo. Películas biodegradables basadas en almidón y celulosa aislados de granos de cebada (*Hordeum sativum*) y glicerol, fueron preparadas por El Halal *et al.* (2015), el almidón fue oxidado con hipoclorito de sodio (1,0; 1,5 y 2,0 % de cloro activo) y las fibras de celulosa sometidas a tratamiento alcalino y blanqueo, utilizadas (luego de pruebas preliminares) en concentraciones de 10 y 20 g/100 g de almidón seco. Las propiedades de las películas fueron dependientes del grado de oxidación del almidón y la concentración de las fibras usadas como refuerzo. La morfología de las películas con almidones oxidados (sin adición de fibras) fue más homogénea en comparación a las películas con almidón nativo, el uso del almidón oxidado con 1,5 % de cloro activo incremento la resistencia a la tensión de las películas y la adición de las fibras de celulosa, tanto en las películas con almidón nativo y con almidones oxidados, incrementó la resistencia a la tensión y disminuyó la elongación. Los autores también notaron que en las películas con almidones oxidados la fibra de celulosa redujo la solubilidad y su incorporación aumentó la formación del

complejo glicerol-celulosa lo que incrementó la estabilidad térmica de las películas.

El poli(ácido láctico) o PLA suele ser mezclado con otros polímeros biodegradables para obtener propiedades mecánicas similares a las de materiales no biodegradables debido a su resistencia, no obstante, es un material frágil (Jiang *et al.*, 2006). El glicerol y el sorbitol, se han investigado para aumentar la flexibilidad y mejorar la procesabilidad de mezclas de almidón/PLA, pero ninguna mejora significativa en las propiedades mecánicas observaron Li y Huneault (2011).

El poli(butilén adipato *co*-tereftalato) o PBAT es un polímero biodegradable de alta flexibilidad, utilizado para mejorar la flexibilidad y disminuir la fragilidad del PLA; y en tal sentido, para obtener compatibilización de la mezcla polimérica PLA/PBAT se emplean agentes plastificantes con el propósito de mejorar la interacción en la interfase de esos materiales, como por ejemplo el citrato de acetiltributilo, que en mezclas PLA/PBAT indujo la plastificación tanto de la fracción de PLA como la de PBAT (Quero-Mieres, 2010). Además del citrato de acetiltributilo, otros ésteres de citrato o adipatos han sido utilizados como plastificantes para el PLA; Shirai *et al.* (2013) emplearon, además del mencionado, el citrato de acetiltriethyl, adipato de diisodocilo y adipato de dietilo en el desarrollo de películas flexibles biodegradables de almidón de yuca y PLA, para el almidón como plastificante usaron glicerol. Estos autores concluyeron que los ésteres de adipato a baja concentración fueron los mejores plastificantes para el PLA y fue posible producir películas con propiedades mecánicas adecuadas para varios tipos de aplicaciones. Previamente, Martino *et al.* (2009) procesaron y caracterizaron películas de PLA plastificadas con adipatos comerciales (Fig. 2). El libro editado por Jiménez *et al.* (2015), ofrece un enfoque interdisciplinario con visión general de los aspectos relevantes relacionados con el PLA.





**Figura 2.-** Película transparente basada en poli(ácido láctico) y poliadipatos.

La gelatina y la adición de lípidos a películas basadas en almidón de yuca, afecta notablemente las propiedades microestructurales y físicas de las películas. La gelatina en las películas de almidón genera estructuras compactas que mejoran las propiedades mecánicas de las películas de almidón puro, y la adición de lípidos da como resultado películas menos permeables al vapor de agua y más permeables al oxígeno (Acosta *et al.*, 2013). La incorporación de extractos de té verde (*Camellia sinensis*) y aceite de palma (*Elaeis guineensis*) en la elaboración de películas de almidón de yuca, produjo cambios atribuidos a las interacciones entre los grupos funcionales del almidón y compuestos de los

extractos, que resultaron en una reducción de la permeabilidad al vapor de agua y mayor rigidez del material (Perazzo *et al.*, 2014). La adición de aceite esencial de limoncillo (*Cymbopogon citratus*) a películas de almidón de yuca (*Manihot esculenta*) produjo una reducción en la resistencia a la tensión (Supardan *et al.*, 2016); lo mismo fue apreciado por Šuput *et al.* (2016), además de un incremento en la elongación a la rotura, con la adición de aceites esenciales de orégano y comino negro en la caracterización de películas comestibles de almidón, quienes además notaron que el aceite esencial de orégano fue más efectivo que el aceite de comino negro. De similar forma, Ghasemlou *et al.* (2013) al incorporar aceites

esenciales de *Zataria multiflora* Boiss (género monotípico) y poleo (*Mentha pulegium*), separadamente, y en concentraciones de 1, 2 y 3 % a películas de almidón de maíz, resultó en que un incremento en el contenido de aceite conlleva a reducción de la resistencia a la tensión e incremento en la elongación a la rotura, como también que, la incorporación de ambos aceites (en todas las concentraciones) disminuyó hasta en  $\approx 50$  % la permeabilidad al vapor de agua, respecto a una muestra control. Disminución de los valores de resistencia a la tensión y aumento de los valores de elongación a la rotura son los resultados más comunes por la incorporación de aceite esencial en matrices de polímeros (Šuput *et al.*, 2016). En las aplicaciones de envasado de alimentos, una película debería evitar o reducir el intercambio de humedad entre el alimento y la atmósfera circundante; la permeabilidad al vapor de agua debe ser tan baja como sea posible (Ghanbarzadeh *et al.*, 2011).

La adición de ácido láurico a películas basadas en almidón puede disminuir la transmisión de vapor de agua (Arifin *et al.*, 2016). La mezcla del ácido láurico con el ácido oleico ha sido utilizada como portadora del ácido ascórbico en la obtención de micropartículas sólidas lipídicas que fueron utilizadas como aditivo en el desarrollo de películas de almidón de plátano (*Musa paradisiaca*) inmaduro var. Terra. Las películas con incorporación de las micropartículas exhibieron menor permeabilidad al vapor de agua, elongación a la rotura y transmisión de luz, así como, mayor resistencia a la tensión, en comparación a películas sin el aditivo. La rigidez de las películas aumentó como resultado de la fracción lipídica presente en el material. Las musáceas inmaduras tienen alto contenido de almidón que disminuye durante la maduración, la pulpa inmadura seca contiene entre 70 y 80 % de almidón en su composición (Sartori y Menegalli, 2016). Tanto la pulpa de harina de musáceas inmaduras como el puré maduro (del cv. Kluai Hom Thong) han sido

utilizados para la producción de películas comestibles con aplicabilidad para recubrimiento o envasado de alimentos (Jirukkakul, 2016), y también ha sido probado que películas producidas con almidón aislado del epicarpio de musáceas (modificado) fueron más flexibles y dúctiles que películas producidas con almidón no modificado (Salleh *et al.*, 2016).

Como harina y no almidón, el maíz (*Zea mays* L.) también ha sido empleado en el desarrollo de películas biodegradables; esta forma representa una mezcla de almidón, proteína y lípidos (Valderrama-Solano y Rojas de Gante, 2014). Retnowati *et al.* (2015) usaron harina de semillas de *Artocarpus heterophyllus* y *Durio zibethinus* mezcladas en diferentes proporciones (con glicerol como plastificante) para elaborar películas biodegradables. Las propiedades de las películas fueron influenciadas por la composición de la mezcla de harinas y la concentración de glicerol. El módulo de Young, la resistencia a la tensión y la elongación a la rotura aumentaron en la medida en que la relación de *Artocarpus heterophyllus* a *Durio zibethinus* se incrementó, y se atribuyó a el mayor contenido de amilosa presente en la harina de semillas de *Artocarpus heterophyllus*. La harina de arroz (*Oryza sativa*) también ha sido usada en películas biodegradables (Dias *et al.*, 2010), y en películas comestibles la harina de amaranto (*Amaranthus cruentus*) (Colla *et al.*, 2006). La fuente botánica de las harinas es un factor importante para la elaboración de películas biodegradables (Rodríguez-Marín *et al.*, 2013).

El entrecruzamiento químico involucra la formación de enlaces covalentes entre las cadenas (Soto y Oliva, 2012), y en tal sentido, el ácido cítrico utilizado como agente entrecruzante en películas de almidón confiere mayor resistencia a la tensión y estabilidad térmica, como también, disminuye ligeramente la permeabilidad al vapor de agua y el color, pero la morfología y el porcentaje de cristalinidad no son adversamente afectados

(Reddy y Yang, 2010). Bonilla *et al.* (2013a) también notaron que la propiedad de barrera al vapor de agua en películas de almidón de trigo/quitosano fue ligeramente mejorada con la adición de ácido cítrico; y por otra parte, la propiedad de barrera al oxígeno si fue significativamente mejorada. González-Seligra *et al.* (2016) elaboraron películas biodegradables y se basaron en 4 sistemas usando el mismo protocolo: en 2 se incluyó almidón de yuca y glicerol diferenciados por un proceso de gelatinización a 75 °C y otro a 85 °C; y en los otros 2 de manera similar pero incorporando ácido cítrico como agente entrecruzante. En las películas con ácido cítrico, los valores de permeabilidad al vapor de agua fueron menores. La adición de ácido cítrico en películas de almidón conlleva a una disminución en la permeabilidad al vapor de agua debido a que los grupos hidroxilo (hidrófilos) son sustituidos con grupos éster (hidrófobos). En películas, a las que se adicionó ácido cítrico en base al almidón en concentraciones de 5, 10, 15 y 20 % (p/p), los valores de permeabilidad al vapor de agua disminuyeron en todas en comparación con una película empleada como control (sin ácido cítrico), y el menor valor se obtuvo con concentración de 10 % (p/p), a dicha concentración, también se alcanzó la mayor resistencia a la tensión (Ghanbarzadeh *et al.*, 2011).

Asria (2016) preparó y caracterizó una película comestible con almidón de la planta *Xanthosoma sagittifolium* y quitosano; la mejor película desde el punto de vista de la resistencia a la tensión correspondió a la elaborada con quitosano 0,5 % y desde el punto de vista de la deformación máxima la elaborada con quitosano 1,5 %. El efecto combinado de las proporciones de quitosano y glicerol afectó las propiedades mecánicas y de barrera en películas elaboradas con almidón de trigo. La resistencia a la tensión y el módulo de elasticidad fueron mejorados con el incremento del quitosano en la relación, mientras que la permeabilidad al

vapor de agua y al oxígeno ligeramente se incrementó en consonancia con la cantidad de quitosano (las diferencias inducidas fueron muy pequeñas) (Bonilla *et al.*, 2013). Quader *et al.* (2015) y Mollah *et al.* (2016), también utilizando almidón de papa y quitosano, desarrollaron y caracterizaron una película biodegradable, coloreada con resina natural de *Acacia catechu* (cuyo principal componente químico es la catequina) y notaron que la resistencia a la tensión fue significativamente mejorada con la adición de la resina (*Acacia catechu* contribuyó). En la preparación de películas compuestas con quitosano mezclado con almidón de *Pueraria lobata*, con adición de ácido ascórbico, y de manera electiva como solventes los ácidos acético, láctico y málico, Song y Cheng (2014) encontraron que el tipo de solvente ácido afectó significativamente la reología de la solución formadora de película, pero poca influencia tuvo en la humectabilidad. Asimismo, entre las 3 películas compuestas, la película en la que se utilizó ácido acético como solvente mostró mayor resistencia mecánica (mayor valor de resistencia a la tensión), con ácido láctico la mejor flexibilidad (mayor valor de elongación a la rotura), y con ácido málico la mayor capacidad de barrera al vapor de agua (menor valor de permeabilidad al vapor de agua).

El termosellado o capacidad de sellado térmico es uno de los criterios primordiales de películas de polímero para su exitosa aplicación industrial en la producción de envases flexibles, y en tal sentido, Chowdhury y Das (2014) inicialmente optimizaron la cantidad de amilosa, metilcelulosa e hidroxipropilmetilcelulosa, para alcanzar la máxima resistencia a la tensión y mínima permeabilidad al vapor de agua, de películas comestibles autosoportadas basadas en almidón de maíz; y posteriormente (en otra investigación), evaluaron las propiedades de sellado térmico (temperatura de sellado, resistencia del sello) de películas elaboradas con 3 diferentes mezclas que contenían almidón

y los polisacáridos funcionales como fuentes de carbohidratos. El sellado ocurrió en el intervalo de temperatura de 85 a 166 °C, por debajo de 143 °C la resistencia del sello fue menor y por arriba de 144 °C fue mayor. El máximo valor de resistencia del sello se alcanzó a 166 °C para amilosa, seguido de metilcelulosa y luego hidroxipropilmetilcelulosa (Das y Chowdhury, 2016).

La combinación de polipirrol con almidón de yuca permite obtener un material compuesto con buenas propiedades conductoras y electroactividad, lo que puede posibilitar sus aplicaciones tecnológicas (Arrieta y Palencia, 2016).

El ácido elágico ha sido sugerido como agente entrecruzante en presencia de almidones oxidados, caracterizados por la presencia de grupos carboxilos, para obtener películas biodegradables con propiedades mecánicas y de barrera adecuadas de uso en el envasado de alimentos o recubrimiento (Tirado-Gallegos *et al.*, 2016).

### 1.1.- Nanotecnología

La mejora de las películas biodegradables utilizadas en la industria del envasado ha sido posible a través de la nanotecnología (Fadeyibi *et al.*, 2016). El desarrollo de nanocompuestos (inserción de nanomateriales en los polímeros) es una estrategia para mejorar las propiedades de los polímeros, tales como, la resistencia mecánica, estabilidad térmica, barrera a los gases y biodegradación (Bratovčić *et al.*, 2015). Los nanocompuestos son incorporados en una gran variedad de sistemas e incluyen materiales orgánicos y/o inorgánicos con una, dos o tres dimensiones, de tamaño menor a 100 nm (Mhd Haniffa *et al.*, 2016). Los potencialmente más eficientes procesos que se han probado para producir nanopartículas de almidón son: la precipitación de almidón amorfo, la combinación de la formación de complejos y la hidrólisis enzimática, y la microfluidización.

Debido a que estos procesos son muy diferentes, las nanopartículas resultantes tienen diferentes propiedades, cristalinidad y forma. Los nanocristales de almidón son plaquetas cristalinas resultantes de la disrupción de la estructura semicristalina de gránulos de almidón por hidrólisis ácida de las regiones amorfas (Le Corre y Angellier-Coussy, 2014).

Las nanopartículas de almidón han sido usadas como relleno de refuerzo en películas, no obstante, la superficie polar e hidrofiliidad de estas nanopartículas resulta en escasa dispersabilidad en solventes no polares e insuficiente compatibilidad con polímeros hidrofóbicos, lo que limita su aplicación en sistemas hidrofóbicos; en tal sentido, Jiang *et al.* (2016) crearon nanopartículas de almidón anfifílicas utilizando anhídrido octenil succínico. Mediante ensayos, los datos arrojaron un nuevo pico de absorción (pico de carbonilo) que indicó la formación de enlace éster, se confirmó que la reacción de esterificación ocurrió principalmente en las regiones amorfas de las nanopartículas y que la anfifiliidad se incrementó con el aumento del grado de sustitución.

Los gránulos de almidón son estabilizadores adecuados para emulsiones Pickering (Matos *et al.*, 2013). Saari *et al.* (2016) produjeron nanopartículas de almidón por disolución y nanoprecipitación para uso en emulsiones Pickering, logrando reducir el tamaño de la gota de emulsión y la cantidad de almidón usado para la estabilización de la emulsión. Shi *et al.* (2016) fabricaron películas emulsionadas, donde la emulsión formadora de película se basó en emulsiones Pickering estabilizadas con partículas coloidales de zeína y quitosano. La permeabilidad al oxígeno disminuyó en un orden de magnitud 1-4 con respecto a películas con quitosano. Este trabajo abre la posibilidad para la producción de películas emulsionadas con mejor capacidad de barrera al oxígeno por la vía de estabilización Pickering.

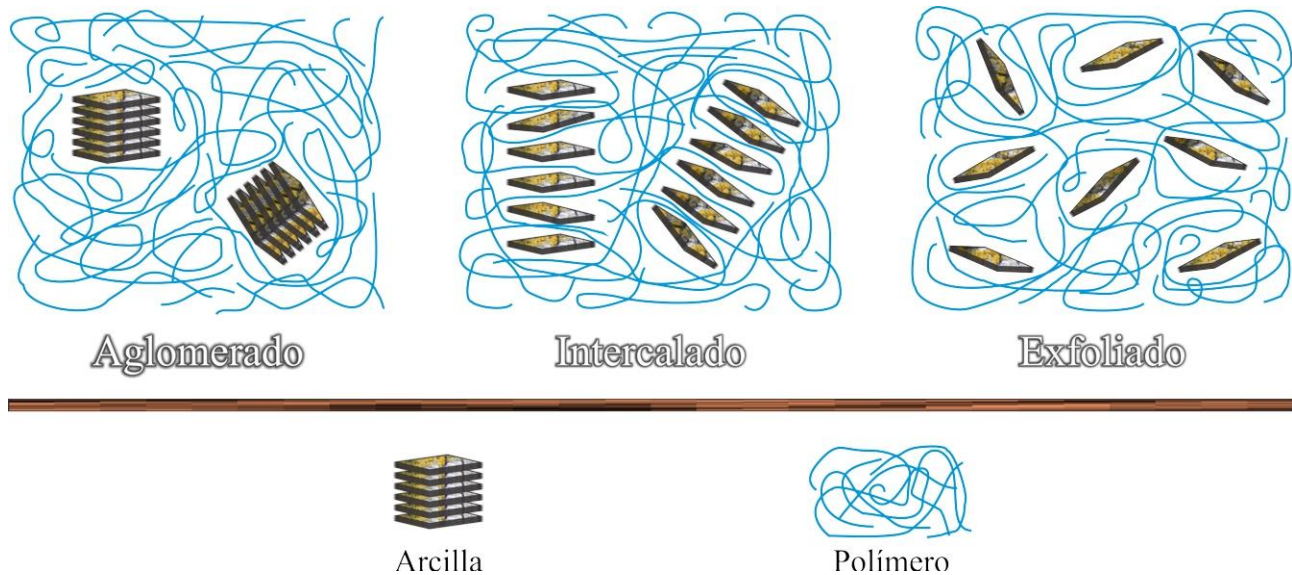
La preparación de nanopartículas de almidón de maíz ceroso y de almidón de malanga (*Colocasia esculenta*) mediante enzimólisis y recristalización fue llevada a cabo por Sun *et al.* (2014a) y por Dai *et al.* (2015), respectivamente. En el caso de Dai *et al.* (2015), las nanopartículas de almidón de malanga fueron obtenidas por hidrólisis con la enzima pululanasa y la recristalización de almidón gelatinizado, y utilizadas como agentes para reforzar películas de almidón de maíz. Contenidos de 0,5 a 15 % de esas nanopartículas influenciaron diversas propiedades. La adición de las nanopartículas incrementó la resistencia a la tensión y un aumento en la concentración de nanopartículas provocó una disminución significativa en la permeabilidad al vapor de agua. Las temperaturas de inicio y de fusión de las películas que contenían las nanopartículas fueron mayores que las de películas con solo almidón, lo que mejoró la estabilidad térmica. Sun *et al.* (2014b) caracterizaron películas de almidón de maíz impregnadas con nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  en porcentajes de 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,1 y 0,5 % sobre la base seca del almidón, y encontraron que las propiedades mecánicas resistencia a la tensión, elongación a la rotura y módulo de Young aumentaron proporcionalmente respecto al control cuando se incrementó la concentración de las nanopartículas, pero solo hasta un porcentaje de 0,06 %; con concentraciones mayores (0,1 y 0,5 %) hubo disminución, se presentó separación de la fase entre los agregados de nanopartículas y la matriz de almidón (la irregularidad molecular en estos casos se incrementó con el aumento en la concentración). La tendencia en la permeabilidad al vapor de agua fue disminuir a mayor concentración de las nanopartículas y del mismo modo se afectó a concentraciones mayores a 0,06 %, revirtiéndose la tendencia, sin embargo, los valores se mantuvieron menores a los del control. Respecto a la opacidad de las películas, fue mayor a mayor concentración de nanopartículas.

La nanolaminación de películas comestibles mejoró las propiedades de barrera al agua de películas hidrofílicas por combinación de almidón con materiales lipídicos (aceite esencial de limón y aceite de girasol) a escala nanométrica. Un nanolaminado consiste en dos o más capas de material con dimensiones nanométricas que están física o químicamente unidos entre sí (Slavutsky y Bertuzzi, 2016).

En su forma nativa, los almidones se organizan en gránulos semicristalinos con escasas propiedades mecánicas y alta afinidad por el agua, y la adición de nanorellenos (p. ej. arcillas) mejora esas propiedades (Abreu *et al.*, 2015). La arcilla montmorillonita de fórmula química  $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  es la más estudiada (Bratovčić *et al.*, 2015).

Las partículas de arcilla se componen de varias láminas agrupadas. Hay 3 tipos de formaciones polímero-arcilla: aglomerada (tactoide), intercalada y exfoliada (Fig. 3). En la estructura aglomerada, el espacio entre las láminas de arcilla no se expande por causa del polímero debido a la poca afinidad; no se forma un verdadero nanocompuesto. En la estructura intercalada, los espacios entre las láminas de arcilla se expanden ligeramente a medida que las cadenas de polímero penetran; el resultado es una afinidad moderada entre el polímero y la arcilla. En la estructura exfoliada, las láminas de arcilla se desagrupan y dispersan en la matriz del polímero; esto es debido a una alta afinidad entre el polímero y la arcilla (Franco-Urquiza y Maspoch-Rulduà, 2009; Bratovčić *et al.*, 2015). Las estructuras intercalada y exfoliada conllevan a la formación de nanocompuestos.

Müller *et al.* (2012) produjeron películas de almidón termoplástico reforzándolas con nanoarcilla hidrofílica (cloisita  $\text{Na}^+$ , no modificada) e hidrofóbica (cloisita 30B, modificada orgánicamente), ambas a 2 concentraciones (0,03 y 0,05 g nanoarcilla/g almidón). Las nanoarcillas hidrofílicas disminuyeron la permeabilidad al



**Figura 3.-** Formación de nanocompuestos (morfología polímero-arcilla).

vapor de agua del material debido a la formación de compuestos intercalados que no fueron observados con las nanoarcillas hidrofóbicas. Hubo baja compatibilidad de la arcilla hidrofóbica con la matriz polimérica (hidrofílica). Cabe mencionar que para producir almidón termoplástico, la estructura granular del almidón debe ser completa o parcialmente destruida bajo alta temperatura y presión, transformada en una matriz semicristalina de amilosa/amilopectina, y usar plastificantes.

Rodríguez-Marín *et al.* (2013) prepararon películas con harina de plátano, y también con harina de arroz, reforzadas con nanopartículas de arcilla (montmorillonita). Evaluaron diferentes concentraciones de glicerol y de nanopartículas, y encontraron que la combinación de altas concentraciones de montmorillonita con bajas de glicerol mejoraron las propiedades, obteniendo películas rígidas con mejores propiedades de barrera.

La incorporación de nanorellenos, tales como, montmorillonita y nanocristales de celulosa, han mejorado las propiedades funcionales (propiedades de barrera al agua) de

películas basadas en almidón (Slavutsky *et al.*, 2012; Slavutsky y Bertuzzi, 2014).

Noshirvani *et al.* (2016) compararon las propiedades de 2 películas nanocompuestas de almidón de papa/alcohol polivinílico, usando en una montmorillonita (cloisita Na<sup>+</sup>) y en la otra celulosa nanocristalina de borra ('linter') de algodón, como nanorefuerzos (en cantidades de 3, 5 y 7 %). En ambos casos, los nanorefuerzos redujeron la afinidad por el agua (menor permeabilidad al vapor de agua y solubilidad). Con montmorillonita a 7 % las películas mostraron la mayor resistencia a la tensión. Hubo mejoría en las propiedades térmicas para las películas elaboradas con montmorillonita, pero no en las que contenían celulosa; y en base a los resultados, los autores concluyeron que en la fabricación de esas películas nanocompuestas es más favorable el uso de montmorillonita que el de celulosa nanocristalina. Por otra parte, Slavutsky y Bertuzzi (2014) mencionaron que la interacción entre nanocristales de celulosa y la cadena de almidón es favorecida por la similitud química de ambas moléculas.

Abreu *et al.* (2015) describieron que, las cadenas macromoleculares de los almidones

poseen gran número de grupos hidroxilo que permiten la formación de complejos con metales. Los grupos hidroxilo proporcionan sitios activos para los iones metálicos que permiten buen control del tamaño, la forma y la dispersión de las nanopartículas metálicas formadas. Los principales tipos de nanopartículas de metales y óxidos metálicos usadas para aplicación en materiales de envasado de alimentos son Ag, Cu, CuO, ZnO, TiO<sub>2</sub> y montmorillonita (usada como co-agente) (Trbojevich y Fernández, 2016). Con base en lo descrito, Abreu *et al.* (2015) desarrollaron películas nanoestructuradas basadas en almidón conteniendo arcilla C30B (cloisita 30B, arcilla del tipo montmorillonita) y/o nanopartículas de plata a diferentes concentraciones y sus resultados indicaron el potencial de uso como material nanoestructurado para envase.

Luego de la preparación de nanopartículas de cinc, Fadeyibi *et al.* (2016) desarrollaron películas nanocompuestas de almidón de yuca-cinc y evaluaron propiedades térmicas, mecánicas y de barrera. Las degradaciones de los nanocompuestos a 100 °C estuvieron en el intervalo de 2 a 3 %, lo que indicó que las películas fueron térmicamente estables; las propiedades mecánicas (dureza, índice de plasticidad) disminuyeron con el espesor y las nanopartículas de cinc; la permeabilidad al vapor de agua aumentó con las concentraciones de glicerol, nanopartículas de cinc y espesor, mientras que la permeabilidad al oxígeno disminuyó con las nanopartículas.

Aunque la utilización de nanopartículas mejora las propiedades mecánicas y de barrera de los polímeros, lo que resulta en menor demanda de materias primas, y su aplicación en biopolímeros hace su producción y uso viable contribuyendo a reducir la dependencia de materiales basados en el petróleo, existen brechas especialmente en lo concerniente a su toxicidad y ecotoxicidad (Souza y Fernando, 2016). En relación con este señalamiento, cabe destacar las siguientes informaciones inherentes

a los plásticos.

Uno de los temas críticos en el envasado de alimentos es la migración. La migración es una transferencia no intencional de materiales del envase hacia el alimento. Este problema puede influir en la seguridad del alimento y luego en la salud de los consumidores. También puede causar cambios sensoriales indeseables en el alimento que está en contacto con el envase (Honarvar *et al.*, 2016).

Echegoyen y Nerín (2013) estudiaron 3 diferentes recipientes plásticos para alimentos que son comercializados y que contienen nanopartículas de plata, realizaron ensayos de migración con diferentes simulantes y tiempos, y observaron migración de plata en todos los envases. Usando soluciones simulantes (agua, ácido acético 3 % (v/v) y etanol 10 % y 90 % (v/v)) y en ensayos a temperaturas en intervalo de 20 a 70 °C, Ramos *et al.* (2016) evidenciaron migración de nanopartículas de plata en envases de plástico (táper y biberón). Mackevica *et al.* (2016) investigaron 4 marcas comerciales de envases plásticos para almacenamiento de alimentos y midieron la tasa de migración de plata en 3 diferentes simulantes mostrando también que la plata tiene potencial de migración hacia el alimento. El trabajo de Mackevica *et al.* (2016) fue coincidente con el de Ramos *et al.* (2016) en que la más alta migración ocurrió con el simulante de sustancias ácidas (ácido acético 3 %); simulante para alimentos con pH inferior a 4,5 (CE, 2011).

A un número de productos usados en la preparación, consumo y almacenamiento de alimentos disponibles comercialmente (tablas para cortar, biberones, bolsas y recipientes), fabricados con polietileno de baja densidad y polipropileno, entre otros, con contenidos de plata entre 0,001 y 36 mg/kg de polímero, les fue medida la migración de plata utilizando ácido acético 3 % y agua como simulantes alimentarios. Bajas concentraciones de plata, en forma de plata iónica (Ag<sup>+</sup>), fueron detectadas y la mayoría de las migraciones ocurrieron en la

primera de 3 exposiciones consecutivas; por otra parte, las nanopartículas de plata no fueron detectadas en los simulantes, lo que sugirió que, la migración de plata pudo deberse solamente a la plata iónica liberada en la solución proveniente de la oxidación de la superficie de las nanopartículas de plata (Ntim *et al.*, 2015). La investigación sobre nanopartículas liberadas de materiales en contacto con alimentos ha llegado a conclusiones a menudo contradictorias con respecto a la detección de nanopartículas que migran. Estas conclusiones, junto con el potencial de las nanopartículas a ser inestables en ciertos simulantes de alimentos, ha hecho necesario el indagar aún más en la función desempeñada por los simulantes de alimentos recomendados para evaluar de la migración de nanopartículas. En tal sentido, Ntim *et al.* (2016) evaluaron la influencia de simulantes acuosos (agua, ácido acético 3 % y etanol 10 %) sobre nanopartículas, bajo condiciones usadas en pruebas de migración. A tales efectos utilizaron varias técnicas para la caracterización de las nanopartículas: fraccionamiento en flujo mediante campo de flujo asimétrico, ultrafiltración, microscopía electrónica y detección de partículas individuales por espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado. El ácido acético 3 % indujo una disolución oxidativa de las nanopartículas de plata a iones de plata, y hubo menores cambios en las propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas de plata en agua y etanol 10 %. Estos resultados aportan una idea sobre las conclusiones contradictorias en la detección de nanopartículas, que sugiere no solo analizar las nanopartículas sino también las formas iónicas que pudieran generarse.

Respecto al uso de matrices alimentarias reales, Gallochio *et al.* (2016) evaluaron la migración de plata de un recipiente comercial para envasado de alimentos que contenía nanopartículas de plata utilizando albóndigas de pollo y bajo condiciones de almacenamiento doméstico. Los resultados revelaron ausencia

de plata en las albóndigas, en conformidad con la legislación de la Unión Europea que establece un nivel máximo de 0,010 mg/kg para la migración de sustancias no autorizadas a través de una barrera funcional. Metak (2015) caracterizó contenedores para alimentos y confirmó la presencia de nanopartículas en los materiales poliméricos. Plata y dióxido de titanio en concentraciones porcentuales de 1,0 % y 0,1 %, respectivamente. Evaluó la migración de nanopartículas con 6 matrices alimentarias (estado sólido, líquido, alto contenido graso y alta acidez): manzanas frescas, pan blanco rebanado, zanahorias frescas, queso blando preenvasado, leche en polvo y jugo fresco de naranja. Luego de 10 días, la mayor migración ocurrió con el jugo de naranja, tanto para la plata (0,0057 mg/L) como el titanio (0,0025 mg/L), seguido del queso y las manzanas; no obstante, los resultados evidenciaron niveles insignificantes de nanopartículas de plata y dióxido de titanio en todas las matrices alimentarias seleccionadas; muy por debajo del nivel aceptado (0,010 mg/L). Aunque la legislación de la Unión Europea establece un nivel máximo para la migración de sustancias no autorizadas, también establece otros límites para otras sustancias que podrían liberarse de materiales y objetos plásticos. En mg/kg de alimento o simulante alimentario, las siguientes: bario 1; cobalto 0,05; cobre 5; hierro 48; litio 0,6; manganeso 0,6 y cinc 25 (CE, 2011).

En relación con las arcillas, Maisanaba *et al.* (2016) mostraron que una arcilla modificada orgánicamente, que fue desarrollada para mejorar materiales poliméricos usados en el envasado de alimentos, exhibió propiedades genotóxicas y fue más citotóxica *in vitro*, mientras que otra no modificada mostró menor toxicidad.

Los problemas de medioambiente y de riesgo para la salud asociados a los nanomateriales no han sido bien evaluados, e incluso, los efectos secundarios o colaterales permanecen inexplorados (Sharma y Dhanjal 2016).



## 2.- Biodegradación

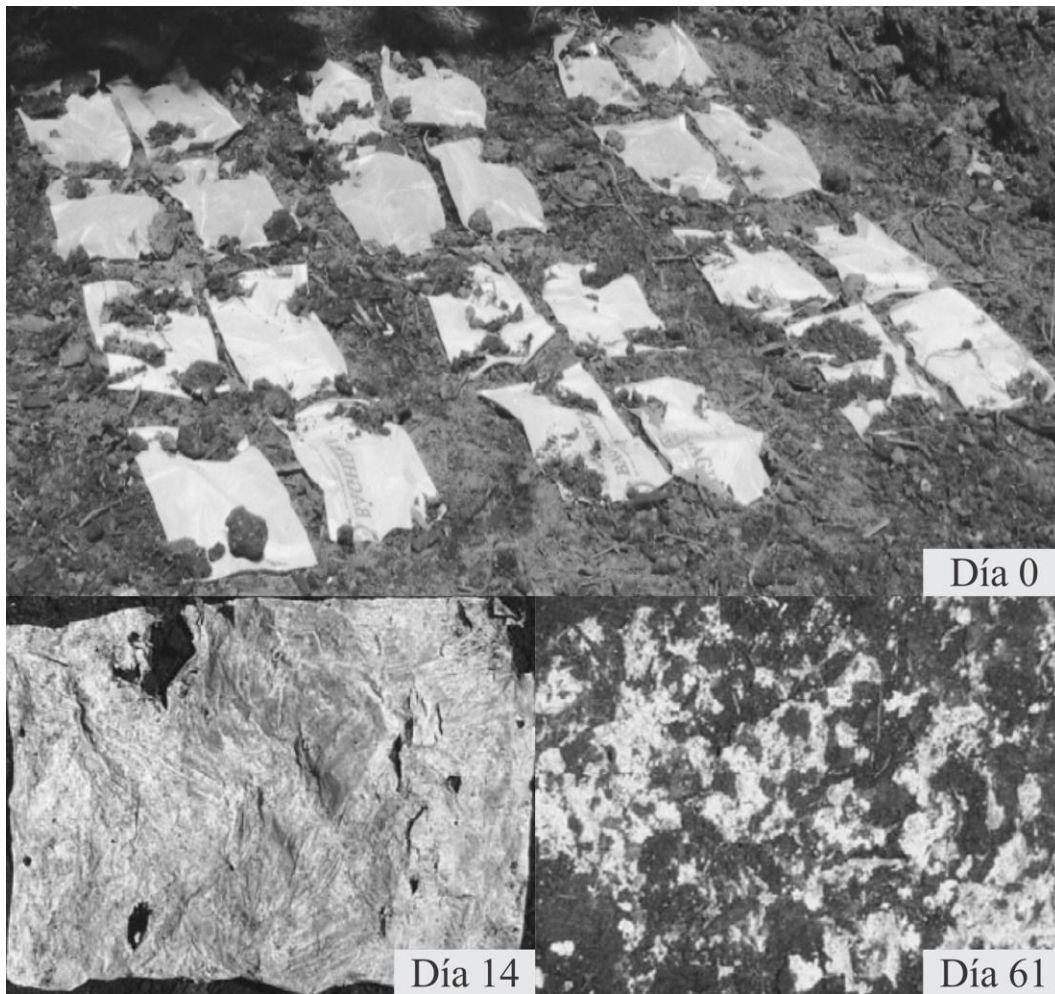
La biodegradación se ha definido de diversas maneras. Como el cambio en las propiedades de superficie o la pérdida de resistencia mecánica, la asimilación por los microorganismos, la degradación por enzimas, y la rotura de la cadena principal y posterior reducción en el peso molecular promedio de los polímeros. La biodegradación se puede caracterizar con la pérdida de peso, cambios en la resistencia a la tensión, en las dimensiones, en las propiedades físicas y químicas, la producción de dióxido de carbono, la actividad bacteriana en el suelo y cambios en la distribución del peso molecular (Singh y Sharma, 2008). Una completa biodegradación implica la destrucción total del soporte macromolecular, simultáneamente con la formación de subproductos de las reacciones (Tănase *et al.*, 2016).

Almidón de maíz con contenido de amilosa de 28 % bajo 3 condiciones: en mezcla metanol:isopropanol (4:6) a 23 °C y 45 °C, y en solución de isopropanol puro a 23 °C, fue sometido a tratamiento ácido-alcohol y desestructuración de la estructura cristalina; rotulados como M<sub>23MI</sub>, M<sub>45MI</sub> y M<sub>23I</sub> (almidones de tamaño molecular grande, pequeño y mediano, respectivamente). Por otra parte, una mezcla de almidón y agua desionizada fue sometida a un tratamiento de sedimentación y dejó reposar por 70, 30 y 15 minutos para luego ser removida la fracción de almidón; rotulados como G<sub>S70</sub>, G<sub>S30</sub> y G<sub>S15</sub> (almidones fraccionados con tamaño de gránulo pequeño, mediano y grande, respectivamente). Los tratamientos anteriores permitieron la obtención de almidones con diferentes estructuras. Con M<sub>23MI</sub>, M<sub>45MI</sub> y M<sub>23I</sub>, G<sub>S70</sub>, G<sub>S30</sub>, G<sub>S15</sub> y almidón nativo se elaboraron películas (empleando glicerol) con un espesor de  $\approx 0,5$  mm y se almacenaron a -80 °C para minimizar la retrogradación. Adicionalmente, películas de almidón nativo fueron selladas en bolsas plásticas por 0, 8 y 14 días a temperatura

ambiental, rotuladas como C<sub>0D</sub>, C<sub>8D</sub> y C<sub>14D</sub>, las cuales, luego de la retrogradación se almacenaron a -80 °C. Todas las muestras de películas fueron sometidas a estudios de degradación enzimática empleando  $\alpha$ -amilasa de *Aspergillus niger* y se calcularon coeficientes de tasa de degradación, con el propósito de demostrar la influencia de diferentes estructuras del almidón sobre la biodegradabilidad en películas. Las películas sin retrogradación (M<sub>23MI</sub>, M<sub>45MI</sub> y M<sub>23I</sub>, G<sub>S70</sub>, G<sub>S30</sub>, G<sub>S15</sub>, C<sub>0D</sub>) fueron rápidamente degradadas en los primeros 90 minutos, y entre ellas, la de almidón de tamaño molecular grande (M<sub>23MI</sub>) fue degradada más lentamente. Las películas con almidones fraccionados con gránulos de cualquier tamaño (G<sub>S70</sub>, G<sub>S30</sub>, G<sub>S15</sub>) mostraron mayor susceptibilidad al ataque enzimático y fueron más rápidamente degradadas que las películas de tamaño molecular grande (M<sub>23MI</sub>) y mediano (M<sub>23I</sub>). La menor tasa de degradación ocurrió en las películas con almidón retrogradado (C<sub>8D</sub>, C<sub>14D</sub>) por estructuras resistentes formadas (Li *et al.*, 2015).

Czaja-Jagielska y Melski (2013) probaron la susceptibilidad de películas biodegradables basadas en almidón de maíz y papa a degradación en condiciones de compostaje no industrial. El proceso se condujo durante 61 días, a temperatura ambiental que osciló entre 22 y 32 °C. Los cambios en la estructura se aprecian en la Fig. 4. Una alta tasa de biodegradación en la primera fase del proceso (desintegración del material) es característica en materiales biodegradables. Los microorganismos primero atacan las áreas amorfas del polímero que son principalmente las responsables de la elasticidad del material.

En pruebas de degradación de las películas a base de almidón de papa/quitosano/*Acacia catechu*, Quader *et al.* (2015) y Mollah *et al.* (2016), en condiciones ambientales y de suelo húmedo, las colocaron a 10 cm de profundidad y calcularon la pérdida de peso en el tiempo. La pérdida de peso en la semana 1 fue de 0,2 %, la semana 2: 0,5 % y



**Figura 4.-** Degradación de películas de almidón.

luego abruptamente en la semana 3 la pérdida alcanzó el 3 %; y en la semana 4: 5 %. La expectativa sobre biodegradabilidad de la película en el suelo fue menos de 6 meses.

En películas de almidón de yuca con glicerol y concentraciones de extracto de yerba mate (0,5 y 20 %), el extracto condujo a una disminución en el tiempo de degradación de las películas en suelo compostado, asegurando su completa biodegradabilidad antes de 2 semanas (Medina-Jaramillo *et al.*, 2016).

Un compost orgánico fue usado por Torres *et al.* (2011) para evaluar la biodegradabilidad de películas de almidón de 12 cultivos andinos (ya mencionados y descritos).

El contenido de humedad del compost fue fijado en 50 % y para permitir condiciones aerobias, y el pH se fijó entre 7 y 8. Las películas se cortaron (25 mm x 25 mm) y se utilizaron muestras de  $\approx 150$  mg. Todas las muestras se sumergieron en agua y etanol (pureza 86 %) por 3 y 2 minutos, respectivamente. Se secaron a temperatura ambiental y se pesaron. Cada muestra fue cubierta y colocada en un recipiente opaco de polietileno que contenía 200 mg de compost y el tiempo de incubación fue de 31 días. Las muestras se pesaron diariamente para evaluar la pérdida de peso durante la biodegradación. A

los 30 días, el más alto porcentaje de pérdida de peso se observó para la película de almidón de yuca (99,35 %) y el más bajo para la película basada en almidón de papa amarilla (90,03 %). Todas las películas de almidón presentaron similar comportamiento de degradación. El primer día, la pérdida de peso de todas las muestras estuvo en el intervalo 24,6-28,01 %; el mecanismo de degradación fue asociado principalmente a la lixiviación del glicerol. El día 15, la pérdida de peso se ubicó en el intervalo 82,98-98,65 %; el peso de las películas disminuyó continuamente y el mecanismo de degradación en esta etapa se asoció con la actividad biológica. El día 30, la pérdida de peso alcanzó entre 90,03 y 99,35 %, y mencionan los autores que aunque la tasa de degradación decreció dramáticamente, los cambios en la apariencia fueron considerables (pequeñas piezas de películas rotas), y como era lo esperado las propiedades mecánicas disminuyeron por causa de la biodegradación; por ejemplo, el módulo de Young de las películas de almidón de batata de 106,01 MPa bajó a 2 MPa, y luego se mantuvo constante.

González-Seligra *et al.* (2016) evaluaron la biodegradación en películas basadas en almidón y almidón donde se utilizó ácido cítrico como agente entrecruzante. Un compost vegetal utilizado como suelo fue cernido para eliminar grumos grandes y se vertió en bandeja de plástico hasta alcanzar un espesor de  $\approx 6$  cm. Las películas se cortaron en piezas de 2 x 2 cm, se enterraron a 4 cm de profundidad a temperatura ambiental ( $\approx 25$  °C), humedad relativa entre 70 y 80 %, y agua fue rociada 2 veces al día para mantener la humedad del compost. El estudio se llevó a cabo durante 30 días; las muestras de películas se removieron a diferentes tiempos y se secaron en estufa de vacío a 50 °C por 24 horas. Después de 6 días (respecto a la apariencia macroscópica), en las muestras de películas hubo cambio en la tonalidad y exhibieron poros que indicaron el comienzo de la degradación. La degradación en las muestras donde no se incorporó ácido cítrico

fue significativa a los 12 días mientras que en las muestras con ácido cítrico fue a los 18 días (6 días después de las películas sin ácido cítrico). En el suelo, el agua se difunde en el polímero causando hinchazón y mejora la biodegradación debido al incremento en el crecimiento microbiano. La incorporación de ácido cítrico disminuyó la absorción de humedad y ocurrió una reducción del ataque microbiano en las muestras de películas entrecruzadas. Maiti *et al.* (2012) investigaron el efecto de agentes entrecruzantes (epiclorohidrina, formaldehído, óxido de cinc y bórax) en la conducta de biodegradación (mediante pérdida de peso) en compost, de películas de almidón/alcohol polivinílico. De manera similar al resultado de González-Seligra *et al.* (2016), el entrecruzamiento retardó la biodegradación; en el caso de Maiti *et al.* (2012) el retardo fue de 15 días, y un análisis de calorimetría diferencial de barrido reveló que el consumo de almidón y la consecuente reorganización de las moléculas de alcohol polivinílico fueron distintivamente diferentes en las películas entrecruzadas por efecto de los diferentes agentes entrecruzantes.

Muestras de películas de almidón/alcohol polivinílico (AA), almidón/alcohol polivinílico/ácido cítrico (AAA), almidón/alcohol polivinílico/ácido cítrico/glutaraldehído (AAAG) (donde el glutaraldehído fue usado como agente entrecruzante) y de AAAG reforzada con fibra de *Grewia optiva* (AAAGG) (todas de dimensiones 20 mm  $\times$  20 mm  $\times$  1 mm) fueron pesadas y colocadas en un recipiente con suelo agrícola que fue cubierto y expuesto a condiciones atmosféricas durante 120 días. Las variaciones en la morfología, el tiempo de desintegración y la pérdida de peso de las películas fueron registrados. Para la pérdida de peso, las muestras fueron rápidamente lavadas con agua fría y secadas en estufa a 70 °C. Las mediciones se realizaron antes y después del lavado. Después de los 120 días las películas disminuyeron en tamaño y con apariencia dura

y frágil. El deterioro estuvo acompañado por la pérdida del peso total en AA y AAA y pudo ser debido a la adhesión de tierra y detritos. El peso en AAAG decayó 34,54 % y en AAAGG 45,65 %. El entrecruzamiento con glutaraldehído resultó en una disminución de la tasa de deterioración de las películas en el suelo agrícola (Priya *et al.*, 2014).

La biodegradabilidad de películas con mezclas de almidón/alcohol polivinílico (con concentraciones de 9, 17, 25 y 30 % de almidón) fue estimada por Râpă *et al.* (2014) midiendo la pérdida de peso en una mezcla comercial de tierra fértil que se mantuvo a 20 % de humedad. Muestras de 30 mm x 30 mm x 1 mm fueron pesadas y enterradas a 15 cm de profundidad, para luego ser removidas a los 5, 10, 15, 22 y 30 días, lavadas en agua destilada, secadas en estufa a  $50 \pm 8$  °C por 24 horas y equilibradas en desecador por un día antes de ser nuevamente pesadas. Las autoras encontraron que la pérdida de peso de las películas formuladas se incrementó con el aumento del contenido de almidón y el tiempo de exposición en la tierra fértil. En otro trabajo, con láminas basadas en almidón como agente de biodegradación, alcohol polivinílico como matriz termoplástica y glicerol como plastificante, donde en las formulaciones la concentración de almidón fue de 0, 10, 20 y 30 %, con relación alcohol polivinílico:glicerol de 2:1 fija, también fue evidenciado que la tasa de biodegradación se incrementó con el aumento en la cantidad de almidón (Tănase *et al.*, 2016).

Los procesos de degradación anaeróbica de 2 películas de almidón de maíz/alcohol polivinílico (una con almidón 25 % de amilosa y otra con almidón 80 % de amilosa) fueron investigados por Liu *et al.* (2016). Los autores construyeron un reactor anaeróbico y usaron un inóculo microbiano extraído de una planta de tratamiento de aguas residuales. En un matraz de fondo redondo de 1 L mezclaron 20 g de muestras de película, 300 g de agua y 250 g de inóculo hasta asegurar una mezcla homogénea. Las muestras se analizaron por triplicado (se

hizo un blanco). La digestión anaerobia se operó en condiciones mesófilas ( $35 \pm 2$  °C) mediante el control de la temperatura del tanque de alimentación y tuvo una duración de 26 días. Registraron la cantidad de biogás (principalmente dióxido de carbono y metano) producido por medio del método de desplazamiento de agua y los valores de pH con un pHmetro calibrado. No observaron evolución de gas en el blanco. La biodegradación calculada acorde a un estándar (ASTM D5210-92) indicó que no hubo diferencias de biodegradabilidad entre las 2 películas, es decir, la influencia del contenido de amilosa en la biodegradabilidad anaeróbica de las películas no fue significativa. No obstante, en base a la interpretación de la evolución en la producción de gas y las variaciones de pH en el tiempo, señalaron que la estructura de la película con almidón 80 % fue más conveniente y beneficiosa para la biodegradación anaeróbica que la de la película con almidón 25 %, porque favoreció mantener el equilibrio entre las tasas de hidrólisis y metanización, y por tanto evitar efectivamente la acumulación de ácidos grasos volátiles, lo que contribuyó a una producción estable de biogás y un corto período de fermentación.

Hejri *et al.* (2013) prepararon un set de películas mezclando diferentes concentraciones de almidón (0, 40, 50, 60, 100) y de alcohol polivinílico (0, 40, 50, 60, 100) y en algunas se añadió nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (0; 2,5; 5). La biodegradabilidad de las películas enterradas en suelo agrícola fue evaluada por la pérdida de peso en el tiempo, hasta 160 días. Todas las películas se degradaron rápidamente en los primeros 20 días y luego la tasa de degradación disminuyó hasta el día 80, posteriormente la biodegradación continuó a menor tasa hasta los 160 días. La tasa de biodegradación se incrementó por la adición de almidón y las películas con mayor contenido de alcohol polivinílico exhibieron mayor resistencia a la biodegradación. La degradación del almidón fue más rápida que la del alcohol polivinílico.

La nanopartículas de TiO<sub>2</sub> ejercieron influencia en la biodegradabilidad hasta los 120 días, y luego, no ejercieron influencia hasta el final del experimento.

En el estudio de la biodegradación de películas nanocompuestas de almidón de maíz/glicerol/montmorillonita-Na, enterradas en suelo que fue preparado, con el propósito de evaluar la influencia del contenido de glicerol y arcilla, Heydari *et al.* (2014) apreciaron reducción en la biodegradabilidad causada por el refuerzo del polímero con las nanopartículas de arcilla y las interacciones entre el almidón y la montmorillonita-Na que impidieron un mayor ataque enzimático en el biopolímero. Películas con mayor contenido de glicerol y bajo contenido de montmorillonita-Na indicaron mayor biodegradabilidad. En contraposición a estos resultados, Magalhães y Andrade (2009) quienes estudiaron la biodegradación de almidón de maíz termoplástico y de híbridos de almidón de maíz termoplástico/cloisita 30B, enterrados en un subsuelo negro enriquecido con estiércol de vaca, encontraron que la adición de la arcilla modificada orgánicamente cloisita 30B, contribuyó a incrementar la tasa de biodegradación (en comparación con el almidón termoplástico).

## CONCLUSIONES

Se han desarrollado nuevas películas con propiedades mejoradas y con características diferenciadas que posibilitan su uso para diversas aplicaciones en el envasado, debido al empleo de materias primas y almidones de nuevas fuentes botánicas, la variación de los componentes en la formulación, la utilización de nuevas tecnologías y modificación de metodologías existentes. Existen retos asociados a la utilización de nanopartículas metálicas concernientes a la mejoría de la seguridad en el envasado de alimentos. Pocas publicaciones sobre películas biodegradables presentan pruebas de biodegradabilidad.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abreu, Ana S.; Oliveira, M.; de Sá, Arsénio; Rodrigues, Rui M.; Cerqueira, Miguel A.; Vicente, António A. and Machado, A.V. 2015. Antimicrobial nanostructured starch based films for packaging. *Carbohydrate Polymers*. 129:127-134.
- Acosta, Sandra; Jiménez, Alberto; Chiralt, Amparo; González-Martinez, Chelo and Cháfer, Maite. 2013. Mechanical, barrier and microstructural properties of films based on cassava starch gelatin blends: effect of aging and lipid addition. In *Book of Proceedings of the InsideFood Symposium*. April 9-12. (6 p.). Leuven, Belgium.
- Alves, Vanessa Dias; Mali, Suzana Mali; Beléia, Adelaide and Grossmann, Maria Victória E. 2007. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. *Journal of Food Engineering*. 78(3):941-946.
- Apriyana, Wuri; Poeloengasih, Crescentiana Dewi ; Hernawan; Hayati, Septi Nur and Pranoto, Yudi. 2016. Mechanical and microstructural properties of sugar palm (*Arenga pinnata* Merr.) starch film: effect of aging. *International Symposium on Frontier of Applied Physics*. October 5-7, 2015. Bandung, Indonesia. In *AIP Conference Proceedings*. 1755:150003-1-150003-7.
- Argüello-García, Elizabeth; Solorza-Feria, Javier; Rendón-Villalobos, J. Rodolfo; Rodríguez-González, Francisco; Jiménez-Pérez, Alfredo and Flores-Huicochea, Emmanuel. 2014. Properties of edible films based on oxidized starch and zein. *International Journal of Polymer Science*. Vol 2014:Article ID 292404. 9 p.
- Arifin, Budi; Sugita, Purwantiningsih and Masyudi, Dery Ermawan. 2016. Chitosan and lauric acid addition to corn starch-film based effect: physical properties and antimicrobial activity study. *International*



- Journal of Chemical Sciences 14(2):529-544.
- Arrieta, Álvaro A. y Palencia, Manuel S. 2016. Estudio electroquímico de un biopolímero compuesto PPy/almidón de cassava. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 36(1):26-35.
- Asria, Merry. 2016. Preparation and characterization of edible film from the belitung taro starch (*Xanthosoma sagittifolium*) and chitosan. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 8(6):57-62.
- Bertuzzi, Maria Alejandra; Gottifredi, Juan Carlos and Armada, Margarita. 2012. Mechanical properties of a high amylose content corn starch based film, gelatinized at low temperatura. *Brazilian Journal of Food Technology*. 15(3):219-227.
- Bonilla, J.; Atarés, L.; Vargas, M. and Chiralt, A. 2013b. Properties of wheat starch film-forming dispersions and films as affected by chitosan addition. *Journal of Food Engineering*. 114(3):303-312.
- Bonilla, J.; Talón, E.; Atarés, L.; Vargas, M. and Chiralt, A. 2013a. Effect of the incorporation of antioxidants on physicochemical and antioxidant properties of wheat starch-chitosan films. *Journal of Food Engineering*. 118(3):271-278.
- Bonilla, Jeannine Lagos; Vicentini, Nívea M.; Dos Santos, Rodolfo M.C.; Bittante, Ana Mônica Q.B. and Sobral, Paulo J.A. 2015. Mechanical properties of cassava starch films as affected by different plasticizers and different relative humidity conditions. *International Journal of Food Studies*. 4(1):116-125.
- Bratovčić, Amra; Odošić, Amra; Čatić, S. and Šestan, Indira. 2015. Application of polymer nanocomposite materials in food packaging. *Croatian Journal of Food Science and Technology*. 7(2):86-94.
- CE. 2011. Comisión Europea. Reglamento (UE) N° 10/2011 de la Comisión, de 14 de enero de 2011 sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos (texto pertinente a efectos del EEE). *Diario Oficial de la Unión Europea*. 54(L 12):1-89.
- Ceron-M., Alcy Rene. 2013. El problema de la hidrofobicidad en materiales plásticos derivados de almidón. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, Edición especial N° 2:41-48.
- Chowdhury, Tanim and Das, Madhusweta 2014. Optimization of the amount of amylose, methyl-cellulose and hydroxypropylmethylcellulose for maximum tensile strength and minimum water vapour permeability of corn starch based self-supporting edible films. *Indian Journal of Chemical Technology*. 21(2):96-104.
- Colla, Eliane; Sobral, Paulo J. do Amaral and Menegalli, Florencia Cecilia. 2006. *Amaranthus cruentus* four edible films: influence of stearic acid addition, plasticizer concentration, and emulsion stirring speed on water vapor permeability and mechanical properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 54(18):6645-6653.
- Czaja-Jagielska, Natalia and Melski, Krzysztof. 2013. Biodegradation of starch-based films in conditions of nonindustrial composting. *Polish Journal of Environmental Studies*. 22(4):1039-1044.
- Dai, Lei; Qiu, Chao; Xiong, Liu and Sun, Qingjie. 2015. Characterisation of corn starch-based films reinforced with taro starch nanoparticles. *Food Chemistry*. 174:82-88.
- Das, Madhusweta and Chowdhury, Tanim. 2016. Heat sealing property of starch based self-supporting edible films. *Food Packaging and Shelf Life*. 9:64-68.
- Dias, Amanda B.; Müller, Carmen M.O.; Larotonda, Fábio D.S. and Laurindo, João B. 2010. Biodegradable films based on rice starch and rice flour. *Journal of Cereal Science*. 51(2):213-219.

- dos Reis, Renata C.; Devilla, Ivano A.; Oliveira, Gabriel Henrique H.; Corrêa, Paulo C.; Ascheri, Diego P.R.; Souza, Athina B.M. and Servulo, Ana Cláudia O. 2014. Mechanical properties, permeability and solubility of films composed of yam starch and glycerol. *Interciencia*. 39(6):410-415.
- Echegoyen, Yolanda and Nerín, Cristina. 2013. Nanoparticle release from nano-silver antimicrobial food containers. *Food and Chemical Toxicology*. 62:16-22.
- El Halal, Shanise Lisie Mello; Colussi, Rosana; Deon, Vinícius Gonçalves; Pinto, Vânia Zanella; Villanova, Franciene Almeida; Carreño, Neftali Lenin Villarreal; Dias, Alvaro Renato Guerra and Zavareze, Elessandra da Rosa. 2015. Films based on oxidized starch and cellulose from barley. *Carbohydrate Polymers*. 133:644-653.
- Fadeyibi, A; Osunde, ZD; Agidi, G; Idah, PA and Egwim, EC. 2016. Development and optimisation of cassava starch-zinc-nanocomposite film for potential application in food packaging. *Journal of Food Processing & Technology*. 7(6):1000591. 8 p.
- Ferreira, Ana R.V.; Alves, Vítor D. and Coelho, Isabel M. 2016. Polysaccharide-based membranes in food packaging applications. *Membranes*. 6(2):22. 17 p.
- Franco-Urquiza, Edgar A. y Maspocho-Rulduà, María Lluïsa. 2009. Estructura general de las arcillas utilizadas en la preparación de nanocompuestos poliméricos. *Ingenierías*. XII(44):35-41.
- Gallochio, Federica; Cibin, Veronica; Biancotto, Giancarlo; Roccato, Anna; Muzzolon, Orietta; Losasso, Carmen; Belluco, Simone; Manodori, Laura; Fabrizi, Alberto, Patuzzi, Ilaria and Ricci, Antonia. 2016. Testing nano-silver food packaging to evaluate silver migration and food spoilage bacteria on chicken meat. *Food Additives & Contaminants: Part A*. 33(6):1063-1071.
- Ghanbarzadeh, Babak; Almasi, Hadi and Entezami, Ali A. 2011. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. *Industrial Crops and Products*. 33(1):229-235.
- Ghasemlou, Mehran; Aliheidari, Nahal; Fahmi, Ronak; Shojaee-Aliabadi, Saeedeh; Keshavarz, Behnam; Cran, Marlene J. and Khaksar, Ramin. 2013. Physical, mechanical and barrier properties of corn starch films incorporated with plant essential oils. *Carbohydrate Polymers*. 98(1):1117-1126.
- Goldstein, Miriam C. and Goodwin, Deborah S. 2013. Gooseneck barnacles (*Lepas* spp.) ingest microplastic debris in the North Pacific Subtropical Gyre. *PeerJ*. 1:e184.
- González-Seligra, Paula; Medina-Jaramillo, Carolina; Famá, Lucía and Goyanes, Silvia. 2016. Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch-glycerol with citric acid as crosslinking agent. *Carbohydrate Polymers*. 138:66-74.
- Hejri, Zahra; Seifkordi, Ali Akbar; Ahmadpour, Ali; Zebarjad, Seyed Mojtaba and Abdolmajid, Maskooki. 2013. Biodegradable starch/poly (vinyl alcohol) film reinforced with titanium dioxide nanoparticles. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 20(10):1001-1011.
- Heydari, A.; Alemzadeh, I. and Vossoughi, M. 2014. Influence of glycerol and clay contents on biodegradability of corn starch nanocomposites. *International Journal of Engineering Transactions B: Applications*. 27(2):203-214.
- Honarvar, Zohreh; Hadian, Zahra and Mashayekh, Morteza. 2016. Nanocomposites in food packaging applications and their risk assessment for

- health. *Electronic Physician*. 8(6):2531-2538.
- Jambeck, Jenna R; Geyer, Roland; Wilcox, Chris; Siegler, Theodore R.; Perryman, Miriam; Andrady, Anthony; Narayan, Ramani and Law, Kara Lavender. 2015. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*. 347(6223):768-771.
- Jiang, Long; Wolcott, Michael P. and Zhang, Jinwen. 2006. Study of biodegradable polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Biomacromolecules*. 7(1):199-207.
- Jiang, Suisui; Dai, Lei; Qin, Yang; Xiong, Liu and Sun, Qingjie. 2016. Preparation and characterization of octenyl succinic anhydride modified taro starch nanoparticles. *PLoS ONE*. 11(2):e0150043.
- Jiménez, Alfonzo; Peltzer, Mercedes and Ruseckaite, Roxana. 2015. Poly(lactic acid) science and technology. Processing, properties, additives and applications. RSC Polymer Chemistry Series No. 12. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry.
- Jirukkakul, N. 2016. The study of edible film production from unripened banana flour and ripened banana puree. *International Food Research Journal*. 23(1):95-101.
- Jouki, Mohammad; Khazaei, Naime; Ghasemlou, Mehran and HadiNezhad, Mehri. 2013. Effect of glycerol concentration on edible film production from cress seed carbohydrate gum. *Carbohydrate Polymers*. 96(1):39-46.
- Le Corre, Déborah and Angellier-Coussy, Hélène. 2014. Preparation and application of starch nanoparticles for nanocomposites: a review. *Reactive & Functional Polymers*. 85:97-120.
- Li, Hongbo and Huneault, Michel A. 2011. Comparison of sorbitol and glycerol as plasticizers for thermoplastic starch in TPS/PLA blends. *Journal of Applied Polymer Science*. 119(4):2439-2448.
- Li, Ming; Witt, Torsten; Xie, Fengwei; Warren, Frederick J.; Halley, Peter J. and Gilbert, Robert G. 2015. Biodegradation of starch films: the roles of molecular and crystalline structure. *Carbohydrate Polymers*. 122:115-122.
- Liu, Weiwei; Xue, Juan; Cheng, Beijiu; Zhu, Suwen; Ma, Qing and Ma, Huan. 2016. Anaerobic biodegradation, physical and structural properties of normal and high-amylose maize starch films. *International Journal of Agricultural & Biological Engineering*. 9(5):184-193.
- Lönnstedt, Oona M. and Eklöv, Peter. 2016. Environmentally relevant concentrations of microplastic particles influence larval fish ecology. *Science*. 352(6290):1213-1216.
- López-García, Fabiola y Jiménez-Martínez, Cristian. 2015. Películas biopoliméricas: aplicaciones para envases y otros productos. En *Tendencias de innovación en la ingeniería de alimentos*. (pp. 9-36). Barcelona, España: Omnia Publisher SL.
- Mackevica, Aiga; Olsson, Mikael Emil and Hansen, Steffen Foss. 2016. Silver nanoparticle release from commercially available plastic food containers into food stimulants. *Journal of Nanoparticle Research*. 18(1):Article5.
- Magalhães, N.F. and Andrade, C.T. 2009. Thermoplastic corn starch/clay hybrids: effect of clay type and content on physical properties. *Carbohydrate Polymers*. 75(4):712-718.
- Maisanaba, Sara; Hercog, Klara; Ortuño, Natalia; Jos, Ángeles and Žegura, Bojana. 2016. Induction of micronuclei and alteration of gene expression by an organomodified clay in HepG2 cells. *Chemosphere*. 150:240-248.
- Maiti, Sonakshi; Ray, Dipa and Mitra, Debarati. 2012. Role of crosslinker on the biodegradation behavior of starch/polyvinylalcohol blend films. *Journal of Polymers and the Environment*. 20(3):749-759.



- Maizura, M.; Fazilah, A.; Norziah, M.H. and Karim, A.A. 2007. Antibacterial activity and mechanical properties of partially hydrolyzed sago starch-alginate edible film containing lemongrass oil. *Journal of Food Science*. 72(6):C324-C330.
- Martino, V.P.; Jiménez, A. and Ruseckaite, R.A. 2009. Processing and characterization of poly(lactic acid) films plasticized with commercial adipates. *Journal of Applied Polymer Science*. 112(4):2010-2018.
- Matos, María; Timgren, Anna; Sjööb, Malin; Dejmek, Petr and Rayne, Marylin. 2013. Preparation and encapsulation properties of double Pickering emulsions stabilized by quinoa starch granules. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 423:147-153.
- Medina-Jaramillo, Carolina; Gutiérrez, Tomy J.; Goyanes, Silvia; Bernal, Celina and Famá, Lucía. 2016. Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate extract on cassava starch edible films. *Carbohydrate Polymers*. 151:150-159.
- Metak, Amal M. 2015. Effects of nanocomposite based nano-silver and nano-titanium dioxide on food packaging materials. *International Journal of Applied Science and Technology*. 5(2):26-40.
- Mhd Haniffa, Mhd Abd Cader; Ching, Yern Chee; Luqman, Chuah Abdullah; Poh, Sin Chew and Chuah, Cheng Hock. 2016. Review of bionanocomposite coating films and their applications. *Polymers*. 8(7):246. 33 p.
- Mollah, M.Z.I.; Akter, N.; Quader, F.B.; Sultana, S. and Khan, R.A. 2016. Biodegradable colour polymeric film (starch-chitosan) development: characterization for packaging materials. *Open Journal of Organic Polymer Materials*. 6(1):11-24.
- Müller, Carmen M.O.; Yamashita, Fabio and Laurindo, João Borges and. 2008. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. *Carbohydrate Polymers*. 72(1):82-87.
- Müller, Carmen M.O.; Laurindo, João Borges and Yamashita, Fabio. 2012. Composites of thermoplastic starch and nanoclays produced by extrusion and thermopressing. *Carbohydrate Polymers*. 89(2):504-510.
- Muscat, D.; Adhikari, B.; Adhikari, R. and Chaudhary, D.S. 2012. Comparative study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers. *Journal of Food Engineering*. 109(2):189-201.
- Noshirvani, Nooshin; Ghanbarzadeh, Babak; Fasihi, Hadi and Almasi, Hadi. 2016. Starch-PVA nanocomposite film incorporated with cellulose nanocrystals and MMT: a comparative study. *International Journal of Food Engineering*. 12(1):37-48.
- Ntim, Susana Addo; Thomas, Treye A.; Begley, Timothy H. and Noonan, Gregory O. 2015. Characterisation and potential migration of silver nanoparticles from commercially available polymeric food contact materials. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 32(6):1003-1011.
- Ntim, Susana Addo; Thomas, Treye A. and Noonan, Gregory O. 2016. Influence of aqueous food simulants on potential nanoparticle detection in migration studies involving nanoenabled food-contact substances. *Food Additives & Contaminants: Part A*. 33(5):905-912.
- Pavlath, Attila E. and Orts, William. 2009. Edible films and coatings: why, what, and how?. In *Edible films and coatings for food applications*. (pp. 1-23). New York, NY, USA: Springer Science+Business Media, LLC.
- PE/CUE. 2015. Parlamento Europeo/Consejo de la Unión Europea. Directiva (UE) 2015/720 del Parlamento Europeo y del

- Consejo, de 29 de abril de 2015 por la que se modifica la Directiva 94/62/CE en lo que se refiere a la reducción del consumo de bolsas de plástico ligeras. Diario Oficial de la Unión Europea. 58(L 115):11-15.
- Perazzo, Kátya Karine Nery Carneiro Lins; Conceição, Anderson Carlos de Vasconcelos; dos Santos, Juliana Caribé Pires; Assis, Denilson de Jesus; Souza, Carolina Oliveira and Druzian, Janice Izabel. 2014. Properties and antioxidant action of actives cassava starch films incorporated with green tea and palm oil extracts. PLoS ONE. 9(9):e105199.
- Poeloengasih, Crescentiana D.; Pranoto, Yudi; Hayati, Septi Nur; Hernawan; Rosyida, Vita T.; Prasetyo, Dwi J.; Jatmiko, Tri H.; Apriyana, Wuri and Suwanto, Andri. 2016. A physicochemical study of sugar palm (*Arenga pinnata*) starch films plasticized by glycerol and sorbitol. International Symposium on Frontier of Applied Physics. October 5-7, 2015. Bandung, Indonesia. In AIP Conference Proceedings. 1711:080003-1-080003-6.
- Priya, Bhanu; Gupta, Vinod Kumar; Pathania, Deepak and Singha, Amar Singh. 2014. Synthesis, characterization and antibacterial activity of biodegradable starch/PVA composite films reinforced with cellulosic fibre. Carbohydrate Polymers. 109:171-179.
- Quader, F.B.; Khan, R.A.; Islam, M.A.; Saha, H. and Sharmin, K.N. 2015. Development and characterization of a biodegradable colored film based on starch and chitosan by using *Acacia catechu*. Journal of Environmental Science & Natural Resources. 8(2):123-130.
- Quero-Mieres, Enic Azalia. 2010. Caracterización y biodegradación de mezclas de poli(ácido láctico)/poli(butilén adipato *co*-tereftalato). Trabajo de Grado de Maestría. Maestría en Ingeniería de Materiales, Coordinación de Postgrado en Ingeniería de Materiales, Decanato de Estudios de Postgrado, Universidad Simón Bolívar, Venezuela.
- Ramos, K.; Gómez-Gómez, M.M.; Cámara, C. and Ramos, L. 2016. Silver speciation and characterization of nanoparticles released from plastic food containers by single particle ICPMS. Talanta. 151:83-90.
- Râpă, Maria; Grosu, Elena; Stoica, Petruța; Andreica, Mihaela and Hetvary, Mihaela. 2014. Polyvinyl alcohol and starch blends: properties and biodegradation behavior. ECOTERRA Journal of Environmental Research and Protection. 11(1):34-42.
- Reddy, Narendra and Yang, Yiqi. 2010. Citric acid cross-linking of starch films. Food Chemistry. 118(3):702-711.
- Retnowati, Diah S.; Ratnawati, Ratnawati and Purbasari, Aprilina. 2015. A biodegradable film from jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) and durian (*Durio zibethinus*) seed flours. Studii și Cercetări Științifice - Chimie și Inginerie Chimică, Biotehnologii, Industrie Alimentară (Scientific Study & Research - Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry). 16(4):395-404.
- Rochman, Chelsea M.; Hoh, Eunha; Kurobe, Tomofumi and The, Swee J. 2013. Ingested plastic transfers hazardous chemicals to fish and induces hepatic stress. Scientific Reports. 3:3263. 7 p.
- Rochman; Chelsea M.; Tahir, Akbar; Williams, Susan L.; Baxa, Dolores V.; Lam, Rosalyn; Miller, Jeffrey T.; Teh, Foo Ching; Werorilangi, Shinta and Teh, Swee J. 2015a. Anthropogenic debris in seafood: Plastic debris and fibers from textiles in fish and bivalves sold for human consumption. Scientific Reports. 5:14340. 10 p.
- Rochman; Chelsea M.; Tahir, Akbar; Williams, Susan L.; Baxa, Dolores V.; Lam, Rosalyn; Miller, Jeffrey T.; Teh, Foo Ching; Werorilangi, Shinta and Teh, Swee

- J. 2015b. Anthropogenic debris in seafood: Plastic debris and fibers from textiles in fish and bivalves sold for human consumption. *Scientific Reports*. 5:14340. Supplementary material. 9 p.
- Rodríguez-Marín M.L.; Bello-Pérez, L.A.; Yee-Madeira, H. y González-Soto, R.A. 2013. Propiedades mecánicas y de barrera de películas elaboradas con harina de arroz y plátano reforzadas con nanopartículas: estudio con superficie de respuesta. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 12(1):165-176.
- Saari, Hisfazilah; Fuentes, Catalina., Sjö Malin; Rayner, Marilyn and Wahlgren, Marie. 2016. Production of starch nanoparticles by dissolution and non-solvent precipitation for use in food-grade Pickering emulsions. *Carbohydrate Polymers*. (In press).
- Saini, Cozy; Singh, Sukhcharn and Saxena, D.C. 2012. Thin layer drying characteristics of sweet potato starch based films and mathematical modelling. *Journal of Food Processing & Technology*. 3(7):1000168. 8 p.
- Salleh, Mohd Shahrul Nizam; Noor-Naimah, Mohamed Nor; Khalid, Sopia Ambong and Khazali, Fatin Nurainaa. 2016. Biofilm derive from plantain peel: effect of mechanical properties. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*. 11(9):5852-5859.
- Sánchez-Aldana, D; Contreras-Esquivel, J.C.; Nevárez-Moorillón, G.V. and Aguilar, C.N. 2015. Caracterización de películas comestibles a base de extractos pécticos y aceite esencial de limón mexicano. *CyTA - Journal of Food*. 13(1):17-25.
- Sanyang, M.L.; Sapuan, S.M.; Jawaid, M.; Ishak, M.R. and Sahari, J. 2015a. Effect of glycerol and sorbitol plasticizers on physical and thermal properties of sugar palm starch based films. In *Recent Advances in Environment, Ecosystems and Development*. Proceedings of the 13th International Conference on Environment, Ecosystems and Development. April 23-25. (pp. 157-162). Kuala Lumpur, Malaysia.
- Sanyang, M.L.; Sapuan, S.M.; Jawaid, M.; Ishak, M.R. and Sahari, J. 2016a. Effect of plasticizer type and concentration on physical properties of biodegradable films based on sugar palm (*Arenga pinnata*) starch for food packaging. *Journal of Food Science and Technology*. 53(1):326-336.
- Sanyang, Muhammed Lamin; Sapuan, S.M.; Jawaid, Mohammad; Ishak, Mohamad Ridzwan and Sahari, Japar. 2016b. Effect of sugar palm-derived cellulose reinforcement on the mechanical and water barrier properties of sugar palm starch biocomposite films. *BioResources*. 11(2):4134-4145.
- Sanyang, Muhammed L.; Sapuan, Salit M.; Jawaid, Mohammad; Ishak, Mohamad R. and Saharii, Japar. 2015b. Effect of plasticizer type and concentration on tensile, thermal and barrier properties of biodegradable films based on sugar palm (*Arenga pinnata*) starch. *Polymers*. 7(6):1106-1124.
- Sartori, Tanara and Menegalli, Florencia Cecilia. 2016. Development and characterization of unripe banana starch films incorporated with solid lipid microparticles containing ascorbic acid. *Food Hydrocolloids*. 55:210-219.
- Schmitt, H.; Guidez, A.; Prashantha, K.; Soulestin, J.; Lacrampe, M.F. and Krawczak, P. 2015. Studies on the effect of storage time and plasticizers on the structural variations in thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*. 115:364-372.
- Sebti, Issam; Chollet, Emilie; Degraeve, Pascal; Noel, Claude and Peyrol, Eric. 2007. Water sensitivity, antimicrobial, and physicochemical analyses of edible films based on HPMC and/or chitosan. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 55(3):693-699.

- Sharma, Deepansh and Dhanjal, Daljeet Singh. 2016. Bio-nanotechnology for active food packaging. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*. 6(09):220-226.
- Shi, Wei Jian; Tang, Chuan He; Yin, Shou Wei; Yin, Yan; Yang, Xiao Quan; Wu Lei Yan and Zhao, Zhen Gang. 2016. Development and characterization of novel chitosan emulsion films via pickering emulsions incorporation approach. *Food Hydrocolloids*. 52:253-264
- Shirai, M.A.; Grossmann, M.V.E.; Mali, S.; Yamashita, F.; Garcia, P.S. and Müller, C.M.O. 2013. Development of biodegradable flexible films of starch and poly(lactic acid) plasticized with adipate or citrate esters. *Carbohydrate Polymers*. 92(1):19-22.
- Silva-Weiss, A.; Ihl, M.; Sobral, P.J.A.; Gómez-Guillén, M.C. and Bifani, V. 2013. Natural additives in bioactive edible films and coatings: functionality and applications in foods. *Food Engineering Reviews*. 5(4):200-216.
- Singh, Baljit and Sharma, Nisha. 2008. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability*. 93(3):561-584.
- Slavutsky, Aníbal M. and Bertuzzi, María A. 2016. Improvement of water barrier properties of starch films by lipid nanolamination. *Food Packaging and Shelf Life*. 7:41-46.
- Slavutsky, Aníbal M. and Bertuzzi, María A. 2014. Water barrier properties of starch films reinforced with cellulose nanocrystals obtained from sugarcane bagasse. *Carbohydrate Polymers*. 110:53-61.
- Slavutsky, Aníbal Marcelo; Bertuzzi, María Alejandra and Armada, Margarita. 2012. Water barrier properties of starch-clay nanocomposite films. *Brazilian Journal of Food Technology*. 15(3):208-218.
- Soto, Diana y Oliva, Haydée. 2012. Métodos para preparar hidrogeles químicos y físicos basados en almidón: una revisión. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 32(2):154-175.
- Souza, Victor Gomes Lauriano and Fernando, Ana Luisa. 2016. Nanoparticles in food packaging: biodegradability and potential migration to food-a review. *Food Packaging and Shelf Life*. 8:63-10.
- Sun, Qingjie; Li, Guanghua; Dai, Lei; Ji, Na and Xiong, Liu. 2014a. Green preparation and characterisation of waxy maize starch nanoparticles through enzymolysis and recrystallisation. *Food Chemistry*. 162:223-228.
- Sun, Qingjie; Xi, Tingting; Li, Ying and Xiong, Liu. 2014b. Characterization of corn starch films reinforced with CaCO<sub>3</sub> nanoparticles. *PLoS ONE* 9(9):e106727.
- Supardan, M. Dani; Annisa, Yulia; Arpi, Normalina; Satriana and Mustapha, Wan Aida Wan. 2016. Cassava starch edible film incorporated with lemongrass oil: characteristics and application. *International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology*. 6(2):216-220.
- Šuput, Danijela; Lazić, Vera; Pezo, Lato; Markov, Siniša; Vaštag, Žužana; Popović, Ljiljana; Radulović, Aleksandra; Ostojić, Sanja; Zlatanović, Snežana and Popović, Senka. 2016. Characterization of starch edible films with different essential oils addition. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*. 66(4):277-285.
- Tănase, Elisabeta Elena; Popa, Vlad Ioan; Popa, Mona Elena; Râpă Maria and Popa, Ovidiu. 2016. Biodegradation study of some food packaging biopolymers based on PVA. *Bulletin of the University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine Cluj-Napoca. Animal Science and Biotechnologies*. 73(1):89-94.
- Tirado-Gallegos, J.M.; Sepulveda-Ahumada, D.R.; Zamudio-Flores, P.B.; Rodríguez-Marin, M.L.; Hernández-Centeno, F.; Espinosa-Solis, V. and Salgado-Delgado,

- R. 2016. Ellagic acid may improve mechanical and barrier properties in films of starch-a review paper. *Journal of Food Research*. 5(3):61-71.
- Torres, F.G.; Troncoso, O.P.; Torres, C.; Diaz, D.A. and Amaya, E. 2011. Biodegradability and mechanical properties of starch films from Andean crops. *International Journal of Biological Macromolecules*. 48(4):603-606.
- Trbojevich, Raúl A. y Fernández, Avelina. 2016. Synthesis and properties of metal-based nanoparticles with potential applications in food-contact materials. In *Handbook of nanoparticles*. (pp. 1177-1192). Switzerland: Springer International Publishing.
- Valderrama-Solano, Andrea Carolina y Rojas de Gante, Cecilia. 2014. Development of biodegradable films based on blue corn flour with potential applications in food packaging. Effects of plasticizers on mechanical, thermal, and microstructural properties of flour films. *Journal of Cereal Science*. 60(1):60-66.
- Versino, Florencia; Lopez, Olivia V.; Garcia, Maria A. and Zaritzky, Noemi E. 2016. Starch-based films and food coatings: an overview. *Starch/Stärke*. (In press).
- Zamudio-Flores, Paul Baruk; García-Amezquita, Luis Eduardo; Ramos-Martínez, Arturo; Tirado-Gallegos, Juan Manuel; Bello-Pérez, Luis Arturo y Salgado-Delgado, René. 2013. Soluciones formadoras de película a base de almidón oxidado de avena mezcladas con quitosano: caracterización reológica y propiedades mecánicas de sus películas. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 14(6):293-304.