



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

“Estudio de la oleorresina *Capsicum* como agente interfacial y antioxidante en películas bicapa almidón-poli(ácido láctico)”

Tesis que presenta

M. en C. Juan Pablo Collí Pacheco

En opción al título de

Doctor en Ciencias
(Materiales Poliméricos)

Mérida, Yucatán, México

2023

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de investigación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.



Juan Pablo Collí Pacheco



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de **Juan Pablo Collí Pacheco** titulado “**Estudio de la oleoresina *Capsicum* como agente interfacial y antioxidante en películas bicapa almidón-poli(ácido láctico)**”, fue realizado en la Unidad de Materiales, línea de investigación en Reciclado y Procesamiento de Materiales, del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. Carlos Rolando Ríos Soberanis y codirección del Dr. Emilio Pérez Pacheco, y pertenece al Programa de Posgrado en Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente



Dra. Cecilia Hernández Zepeda
Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 31 de marzo de 2023

AGRADECIMIENTOS

AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Por la Beca Nacional No. 715318, otorgada para realizar los estudios de Doctorado y este trabajo de investigación.

AL CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A.C.

Por haberme brindado la oportunidad de cursar mis estudios de posgrado de nivel Doctorado. Especial agradecimiento a la Unidad de Materiales por permitirme hacer uso de sus equipos y laboratorios de Materiales Compuestos, Fisicoquímica, Micromecánica y Microscopía para la realización del proceso experimental de esta investigación.

AL TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO CAMPUS MÉRIDA

Especialmente al Dr. Víctor Manuel Moo Huchín y al Dr. Enrique Sauri Duch, por las facilidades brindadas en el uso de las instalaciones, equipos y laboratorios para realizar parte de esta investigación.

A MIS DIRECTORES DE TESIS

Dr. Carlos Rolando Ríos Soberanis y Dr. Emilio Pérez Pacheco, por aceptarme en su grupo de investigación, además de su gran apoyo, tanto académico como personal. Sus enseñanzas, consejos y aportaciones fueron muy valiosas para el desarrollo de este trabajo. Mi más sincera admiración y respeto.

A LOS MIEMBROS DE MI COMITÉ TUTORAL

Dr. Alex Valadez González y Dr. Víctor Manuel Moo Huchín, por sus valiosas aportaciones, comentarios y acompañamiento a lo largo de todo este proceso, los cuales permitieron el desarrollo y enriquecimiento de este trabajo de investigación.

A MIS REVISORES DE TESIS

Dr. José Manuel Cervantes Uc y Dr. Mario Adrián de Atocha Dzul Cervantes, por sus valiosas observaciones y sugerencias que ayudaron a enriquecer este trabajo.

AL PERSONAL TÉCNICO

M. en C. José Rodríguez Laviada, por su apoyo en la realización de las pruebas FTIR, TGA y DSC.

I. Q. Santiago Duarte Aranda, por su apoyo en la obtención de las micrografías SEM.

A LOS PROFESORES DEL POSGRADO EN MATERIALES POLIMÉRICOS

Por otorgarme los conocimientos y herramientas académicas necesarias para llevar a cabo satisfactoriamente este trabajo.

A LA SUBDIRECCIÓN DE DOCENCIA

Especialmente a la M.A. Liligelia García Cano, C. Alejandra Arceo García y C. Landy Rodríguez Solís, por su ayuda en todos los trámites, así como su admirable paciencia y amabilidad.

A MIS AMIGOS Y COMPAÑEROS DE LA UNIDAD DE MATERIALES

En especial a Abraham Balam, Mario Bonillas, Priscila Collí, Mónica Correa, Juan Encalada, Manuel Xool, por brindarme su amistad, consejos, conocimiento y apoyo, tanto en lo académico como en lo personal.

Finalmente, quisiera mencionar que este trabajo es producto, no solo de mi persona, sino de mucha gente que contribuyó de forma directa e indirecta en su desarrollo. Agradezco a todos y cada uno de ustedes y en caso de cualquier omisión, de antemano brindo mis más sinceras disculpas.

DEDICATORIA

A Dios, por haberme guiado en el camino, otorgándome la sabiduría y fortaleza para culminar con éxito esta meta.

A mis padres, Juan Pablo Collí Dzul y María Lucía Pacheco Uc, por sus enseñanzas y apoyo incondicional, para que este sueño se hiciera realidad.

A mis hermanos, Pablo Alejandro y Jessica Lucía, por el apoyo que siempre me brindaron durante el transcurso de este camino.

A todas las personas que creyeron en mí, que me animaron a seguir adelante, que me brindaron su cariño y apoyo sincero, ¡muchas gracias!

"El agradecimiento es la memoria del corazón"

Lao-Tse

ÍNDICE GENERAL

LISTADO DE TABLAS	iv
LISTADO DE FIGURAS.....	v
RESUMEN	vii
ABSTRACT	viii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES	3
1.1. BIOPLÁSTICOS	3
1.1.1. Información general	3
1.1.2. Clasificación.....	5
1.1.2.1 Poliolefinas y poliésteres no biodegradables de base biológica.....	6
1.1.2.2 Polímeros técnicos/de rendimiento no biodegradables y de base biológica.....	7
1.1.2.3 Plásticos biodegradables de base biológica	7
1.1.2.4 Plásticos biodegradables de origen fósil.....	7
1.1.3. Bioplásticos en el envasado de alimentos.....	8
1.1.3.1 Almidón	9
1.1.3.2 Celulosa	9
1.1.3.3 Polisacáridos sintetizados mediante fermentación microbiana	10
1.2. ALMIDÓN.....	11
1.2.1. Información general	11
1.2.2. Estructura	13
1.2.2.1 Amilosa	14
1.2.2.2 Amilopectina.....	15
1.2.3. Cambios estructurales por tratamientos hidrotérmicos.....	16
1.2.3.1 Gelatinización.....	16
1.2.3.2 Gelación.....	18
1.2.3.3 Retrogradación.....	18
1.2.4. Almidón termoplástico.....	19
1.2.4.1 Propiedades	20
1.2.5. Aplicaciones.....	21
1.2.5.1 Aplicaciones alimentarias	21
1.2.5.2 Aplicaciones no alimentarias	22
1.3. POLI(ÁCIDO LÁCTICO).....	23
1.3.1. Información general	23
1.3.2. Síntesis.....	24
1.3.3. Propiedades.....	25
1.3.3.1 Cristalinidad	25
1.3.3.2 Térmicas	25
1.3.3.3 Solubilidad.....	25
1.3.3.4 Mecánicas	26
1.3.3.5 Permeabilidad	26
1.3.4. Aplicaciones.....	27
1.3.4.1 Aplicaciones biomédicas	27
1.3.4.2 Aplicaciones de embalaje.....	27

1.4. PELÍCULAS A BASE DE ALMIDÓN-POLI(ÁCIDO LÁCTICO)	28
1.4.1. Películas por mezclado	28
1.4.2. Películas multicapa	30
1.5. MOLÉCULAS ANFIFÍLICAS	32
1.5.1. Información general	32
1.5.2. Clasificación.....	34
1.6. OLEORRESINA <i>CAPSICUM</i>	35
1.6.1. Información general	35
1.6.2. Extracción	36
1.6.3. Composición	36
1.6.3.1 Capsaicina	38
HIPÓTESIS	39
OBJETIVOS	39
GENERAL	39
ESPECÍFICOS	39
CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS	40
2.1. MATERIALES	40
2.1.1. Almidón de maíz	40
2.1.2. Glicerol.....	40
2.1.3. Poli(ácido láctico) (PLA)	40
2.1.4. Cloroformo	40
2.1.5. Polietilenglicol (PEG 4000).....	40
2.1.6. Oleorresina <i>Capsicum</i> (OC)	40
2.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	41
2.2.1. Película de almidón con y sin oleorresina <i>Capsicum</i>	41
2.2.2. Película bicapa almidón-PLA	42
2.3. CARACTERIZACIÓN DE LA OLEORRESINA Y LAS PELÍCULAS	43
2.3.1. Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)	43
2.3.2. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)	43
2.3.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	43
2.3.4. Análisis termogravimétrico (TGA).....	43
2.3.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	44
2.3.6. Caracterización óptica (Opacidad)	44
2.3.7. Permeabilidad al vapor de agua (PVA)	44
2.3.8. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	45
2.3.9. Espesor de las películas	45
2.3.10. Ensayo mecánico a tensión.....	45
2.3.11. Ensayo de fuerza de adherencia (T-Peel test).....	45
2.3.12. Contenido de capsaicinoides totales (CT)	46
2.3.13. Contenido de compuestos fenólicos totales (CFT) y capacidad antioxidante DPPH.....	46
2.3.14. Análisis estadístico.....	47

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIONES	48
3.1. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC).....	48
3.2. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS)	49
3.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) 50	
3.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	54
3.5. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	55
3.6. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA (OPACIDAD).....	57
3.7. PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA (PVA)	59
3.8. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	60
3.9. ESPESOR DE LAS PELÍCULAS	62
3.10. ENSAYO MECÁNICO A TENSIÓN	63
3.11. ENSAYO DE FUERZA DE ADHERENCIA (T-PEEL TEST)	64
3.12. CONTENIDO DE CAPSAICINOIDES TOTALES (CT).....	65
3.13. CONTENIDO DE COMPUESTOS FENÓLICOS TOTALES (CFT) Y CAPACIDAD ANTIOXIDANTE DPPH.....	66
CONCLUSIONES	69
REFERENCIAS	71

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1-1 Características morfológicas y contenido de amilosa de los gránulos de almidón de diversas fuentes vegetales.	12
Tabla 1-2 Propiedades fisicoquímicas de los componentes del almidón.	13
Tabla 1-3 Propiedades de tensión de películas de almidón puras reportadas por diferentes autores. TS = Resistencia a la tensión (MPa) y ϵ = Alargamiento a la rotura (%).	20
Tabla 1-4 Características mecánicas de la poli(L-lactida) con diferentes pesos moleculares (M_w).	26
Tabla 1-5 Ejemplos de mezclas de almidón-PLA con o sin incorporación de un compatibilizador.	29
Tabla 1-6 Propiedades de tracción de mezclas de PLA-almidón y películas bicapa reportadas por diferentes autores. TS = Resistencia a la tracción (MPa) y ϵ = Alargamiento a la rotura (%).	29
Tabla 1-7 Estudios recientes sobre películas bicapa a base de almidón y PLA.	31
Tabla 1-8 Principales capsaicinoides encontrados en Capsicum.	37
Tabla 2-1 Formulación de las diferentes películas de almidón con y sin OC.	42
Tabla 3-1 Longitudes de onda (cm^{-1}) de los picos más relevantes obtenidos por FTIR-ATR atribuidos a la oleorresina Capsicum (OC), películas monocapa y bicapa estudiadas.	52
Tabla 3-2 Propiedades térmicas de las películas monocapa y bicapa obtenidas por DSC durante el segundo escaneo de calentamiento.	57
Tabla 3-3 Espesor, propiedades mecánicas a tensión de las películas monocapa y bicapa, y fuerza máxima de pelado de las películas bicapa. Valores medios \pm desviación estándar.	62

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1-1 Sistema de coordenadas de materiales bioplásticos	6
Figura 1-2 Estructuralmente, el almidón consiste de dos polisacáridos: a) amilosa y b) amilopectina.....	11
Figura 1-3 Comparación morfológica de los gránulos de seis almidones comunes	12
Figura 1-4 Estructura química de la amilosa. Cada unidad de α -D-glucosa está conectada por el enlace glucosídico α -1,4. Al mirar a mayor escala, el polímero es helicoidal.....	14
Figura 1-5 Estructura química de la amilopectina. Cada unidad de α -D-glucosa de la cadena lineal está conectada por el enlace glucosídico α -1,4, mientras que las ramas están conectadas por un enlace glucosídico α -1,6.....	15
Figura 1-6 Eventos que ocurren antes, durante y después de la gelatinización.....	17
Figura 1-7 Unidad estructural del PLA.....	23
Figura 1-8 Métodos de síntesis para la obtención de PLA.....	24
Figura 1-9 Esquema de la estructura general de las moléculas anfifílicas, en el que se muestra las regiones denominadas como cabeza hidrofílica y cola hidrofóbica	32
Figura 1-10 Un ácido graso es una biomolécula de naturaleza lipídica formada por una larga cadena hidrocarbonada lineal, de diferente longitud o número de átomos de carbono, en cuyo extremo hay un grupo carboxilo	33
Figura 1-11 Clasificación de los tensoactivos dependiendo del grupo polar	34
Figura 1-12 La oleorresina Capsicum es una sustancia líquida que presenta propiedades ligeramente viscosas, su color es rojo intenso y aroma típico del chile.....	35
Figura 1-13 Estructura química general del capsaicinoide.....	37
Figura 1-14 Estructura química de la capsaicina	38
Figura 2-1 Moldes de teflón utilizados en la elaboración de las películas	41
Figura 2-2 Películas bicapa almidón-PLA obtenidas mediante moldeo en solución (casting), con a) 0 % de OC (PBOC-0), b) 2 % de OC (PBOC-2) y c) 4 % de OC (PBOC-4).....	42
Figura 2-3 Representación esquemática de la ensayo de pelado en T (T-Peel test)	46
Figura 3-1 Cromatograma de la oleorresina Capsicum por HPLC que muestra la separación inicial de (a) pigmento, (b) nordihidrocapsaicina, (c) capsaicina, (d) dihidrocapsaicina y (e) homocapsaicina.....	48
Figura 3-2 Espectro UV-VIS de la oleorresina Capsicum registrada en etanol	49
Figura 3-3 Espectro FTIR de oleorresina Capsicum, PAOC-0, PAOC-2, PAOC-4 y película de PLA.....	51

Figura 3-4	Superposición de los espectros FTIR de la película de almidón con y sin OC.....	52
Figura 3-5	Espectro FTIR correspondiente a películas bicapa PBOC-0, PBOC-2 y PBOC-4....	53
Figura 3-6	a) TGA y b) DTG de películas monocapa y bicapa.....	54
Figura 3-7	Termogramas de las curvas DSC para las películas monocapa y bicapa durante el segundo escaneo de calentamiento.....	56
Figura 3-8	a) Películas monocapa (PAOC-0 y PLA) y bicapa (PBOC-0, PBOC-2 y PBOC-4) estudiadas, b) transmitancia de las películas en el rango de longitud de onda de 250 a 800 nm, c) opacidad de las películas a una absorbancia de 600 nm. Las barras con letras distintas en la parte superior son significativamente diferentes ($p < 0.05$).....	58
Figura 3-9	Permeabilidad al vapor de agua (PVA) de muestras de película monocapa y bicapa con diferentes concentraciones de OC. Las barras con letras distintas en la parte superior son significativamente diferentes ($p < 0.05$).	59
Figura 3-10	Micrografías de las superficies de las películas a) PAOC-0 y b) PLA	60
Figura 3-11	Micrografías de la secciones transversales de PBOC-0 (izquierda), PBOC-2 (centro) y PBOC-4 (derecha).....	62
Figura 3-12	Contenido de capsaicinoides totales en las películas bicapa.....	65
Figura 3-13	Contenido de compuestos fenólicos totales (CFT) en las películas bicapa.....	66
Figura 3-14	Capacidad antioxidante DPPH de las películas bicapa.....	68

RESUMEN

En este trabajo se obtuvieron películas bicapa de almidón y poli(ácido láctico) (PLA) mediante la técnica de moldeo en solución (casting), incorporando en la capa de almidón diferentes concentraciones (0, 2 y 4% p/p) de oleorresina *Capsicum* (OC) como un agente interfacial para mejorar la adherencia entre ambas películas y estudiar el efecto en sus propiedades, utilizando técnicas de caracterización como HPLC, UV-Vis, FTIR, TGA, DSC, SEM, opacidad, permeabilidad al vapor de agua (PVA), ensayos mecánicos a tensión, ensayos de adherencia, capacidad antioxidante mediante DPPH, entre otros.

HPLC confirmó que los capsaicinoides presentes en mayor proporción en la OC son la capsaicina y la dihidrocapsaicina, 14.73 y 6.28 mg/mL, respectivamente. Varios capsaicinoides pudieron ser detectados en el espectro UV-Vis en la longitud de onda máxima de 280 nm debido a la presencia de las transiciones electrónicas del grupo amida, presente en ambas moléculas. Por FTIR se pudo observar que la frecuencia y la intensidad del pico de enlace –OH en las películas que contenían OC disminuyó a medida que la cantidad de OC aumentó, probablemente por la formación de puentes de hidrógeno. Se obtuvo la opacidad de las películas monocapa PAOC-0 (1.90 A/mm) y PLA (11.61 A/mm), las películas bicapa presentaron valores entre 7.23-1.51 A/mm, pudiendo destacarse una mayor transparencia en las películas bicapa comparadas con PLA, la incorporación de OC favoreció significativamente su transparencia. PAOC-0 presentó malas propiedades de barrera contra el vapor de agua, sin embargo la resistencia a la humedad de las películas bicapa (en un rango entre $2.42\text{-}2.31 \times 10^{-10} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$) mejoró con la incorporación de la capa de PLA, la OC no pareció afectar significativamente en la PVA. Mediante las micrografías SEM se observó que la adición de la OC en mayores concentraciones en la capa de almidón de la película bicapa mejoró la adherencia entre ambos polímeros. La incorporación de OC en la matriz de almidón no parece haber presentado una diferencia estadísticamente significativa en las propiedades mecánicas a tensión de las películas bicapa, caso contrario ocurrió en la fuerza de adhesión, ya que esta incrementó a medida que aumentó la concentración de OC en la capa de almidón. Las películas bicapa con y sin OC presentaron una capacidad antioxidante considerable (31.86-102.83 μMol trolox por g de película).

Con estos resultados se puede asumir que la OC ejerció el papel de agente interfacial, fortaleciendo la adhesión en ambas películas, además, presenta un gran potencial como antioxidante natural para su utilización en el envasado activo de alimentos.

ABSTRACT

In this work, bilayer starch and poly(lactic acid) (PLA) films were obtained using the casting technique, incorporating different concentrations (0, 2 and 4% w/w) of oleoresin *Capsicum* (OC) into the starch layer as interfacial agent to improve the adhesion between both films and study the effect on their properties, using characterization techniques such as HPLC, UV-Vis, FTIR, TGA, DSC, SEM, opacity, water vapor permeability (WVP), tensile and adherence tests, antioxidant capacity by DPPH, among others.

HPLC confirmed that the capsaicinoids present in the highest proportion in OC are capsaicin and dihydrocapsaicin, 14.73 and 6.28 mg/mL, respectively. Several capsaicinoids could be detected in the UV-Vis spectrum at the maximum wavelength of 280 nm due to the presence of the electronic transitions of the amide group, present in both molecules. By FTIR it was observed that the frequency and intensity of the –OH bond peak in the films containing OC decreased as the amount of OC increased, probably due to the formation of hydrogen bonds. The opacity of the monolayer films PAOC-0 (1.90 A/mm) and PLA (11.61 A/mm) was obtained, the bilayer films presented values between 7.23-1.51 A/mm, being able to highlight a greater transparency in the bilayer films compared to PLA, the incorporation of OC significantly favored its transparency. PAOC-0 presented poor barrier properties against water vapor, however the resistance to humidity of the bilayer films (in a range between $2.42\text{-}2.31 \times 10^{-10} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$) improved with the incorporation of the PLA layer, OC did not seem to significantly affect the WVP. Through the SEM micrographs, it was observed that the addition of OC in higher concentrations in the starch layer of the bilayer film improved the adhesion between both polymers. The incorporation of OC in the starch matrix does not seem to have presented a statistically significant difference in the tensile mechanical properties of the bilayer films, the opposite occurred in the adhesion force, since it increased as the concentration of OC in the starch layer increased. The bilayer films with and without OC presented a considerable antioxidant capacity (31.86-102.83 μMol trolox per g of film).

With these results, it can be assumed that the OC played the role of interfacial agent, strengthening the adhesion in both films, in addition, it has great potential as a natural antioxidant for use in active food packaging.

INTRODUCCIÓN

El uso generalizado de envases de plástico ha causado serios problemas de eliminación de desechos plásticos que, a su vez, crean una contaminación ambiental masiva [1]. La alternativa viable a los plásticos es un material que sea degradable y compatible con el medio ambiente. Para abordar el desarrollo sostenible y las crecientes preocupaciones ambientales por el vertido de plásticos no biodegradables en los vertederos, los plásticos biodegradables a partir de recursos renovables presentan la mejor alternativa en el escenario actual [2]. Los polímeros biodegradables se han estudiado como posibles sustitutos de los polímeros sintéticos no degradables. Están hechos en parte o en su totalidad a partir de polímeros derivados de forma sintética o natural y están compuestos principalmente de polisacáridos, proteínas y fibras. Individualmente, estos biopolímeros no demuestran propiedades materiales similares o resistencias mecánicas comparables a los plásticos tradicionales, por lo tanto, limitan su uso directo [2].

Dentro de los polímeros biodegradables, se destacan el almidón y el poli(ácido láctico) (PLA) debido a que ambos presentan adecuadas propiedades de contacto con alimentos y costos competitivos. El almidón es un polisacárido de origen natural que consta de varias unidades de glucosa unidas por enlaces glucosídicos. Las películas a base de almidón han mostrado varias ventajas, como su extensibilidad y buenas propiedades de barrera contra el oxígeno, sin embargo, presenta malas propiedades mecánicas y, dado que es altamente hidrofílica, presenta una alta sensibilidad al agua y una baja capacidad de barrera contra el vapor de agua [3]. El PLA es un poliéster termoplástico alifático lineal derivado del ácido láctico. Es muy transparente y posee buenas propiedades de barrera contra el vapor de agua. Sin embargo, exhibe una capacidad de barrera de gas limitada debido a su naturaleza hidrofóbica. A pesar de su alta resistencia, es muy frágil, con menos del 10% de elongación a la rotura [3].

Dado que tales polímeros exhiben propiedades mecánicas y de barrera opuestas, su combinación podría dar lugar a películas con propiedades funcionales mejoradas. Sin embargo, dado que el almidón es altamente hidrofílico y el PLA es hidrofóbico, son termodinámicamente inmiscibles. El mayor problema con la mezcla de ambos polímeros se basa en la separación de fases [3]. Por lo tanto, se han utilizado diferentes compatibilizadores reactivos o agentes de acoplamiento como el anhídrido maleico (MA), el maleato de dioctilo (DOM) y el diisocianato de metilendifenilo (MDI) para mejorar las interacciones interfaciales entre ambos polímeros.

Aunque la mezcla de almidón y PLA parece ser un método alternativo viable para mejorar las propiedades de las películas puras, el uso de compatibilizadores químicos puede ser tóxico cuando la película está en contacto con alimentos, ya que para mejorar las interacciones interfaciales, se requiere la intervención de procesos reactivos que, a su vez, podrían generar residuos de reactivos en las películas, por lo que la inocuidad de los alimentos puede verse comprometida. Incluso algunos de esos compatibilizadores, como el MDI, todavía están registrados como sustancias nocivas y no pueden usarse para aplicaciones de envasado de alimentos [4].

Como alternativa a este problema, estudios recientes se han centrado en el desarrollo de películas bicapa de almidón y PLA para mejorar las propiedades funcionales de los materiales de envasado y conservación de alimentos [5-7] sin el uso de procesos reactivos. Siguiendo esta estrategia, es posible mejorar las propiedades funcionales de ambos polímeros sin requerir procesos químicos reactivos, sin embargo, se debe garantizar la buena adherencia interfacial de los materiales. Una alternativa para mejorar la adhesión interfacial entre la película de almidón hidrofílico y la película de PLA hidrofóbico es incorporar algunas moléculas anfífilas o anfílicas, para que actúen como puentes físicos en la interfaz de los dos materiales incompatibles. Esta molécula puente debe estar constituida por dos segmentos diferentes; uno compatible con almidón y otro compatible con PLA [8].

La oleorresina *Capsicum* (OC) es el extracto de naturaleza oleosa y color intenso que se obtiene del fruto fresco, maduro o seco (ají o pimiento) de plantas del género *Capsicum*; contiene una mezcla compleja de aceites esenciales, ceras, materiales coloreados y varios capsaicinoides [9]. Hay más de veinte capsaicinoides identificados de especies de *Capsicum*. Todos los capsaicinoides tienen una estructura similar, variando solo por la longitud de la cadena lateral alifática y el grado de saturación (presencia o ausencia de dobles enlaces) en la región de la cadena lateral alquílica [10]. La capsaicina y la dihidrocapsaicina (capsaicina que ha perdido el doble enlace por hidrogenación) son los capsaicinoides que se encuentran en mayor proporción [11, 12]. La capsaicina (8-metil-*N*-vanillil-*trans*-6-nonenamida) es un alcaloide lipofílico sólido a temperatura ambiente cuya molécula es anfílica, con un grupo hidrofílico 4-hidroxi-3-metoxibencil-8-metilnon-6-enamida y un hidrofóbico sección de 7-metil-8-octeno [13, 14]. La principal ventaja de la OC en comparación con los compatibilizadores es que está catalogada como una sustancia GRAS (generalmente reconocida como segura) por la Administración de Drogas y Alimentos (FDA) de los Estados Unidos [15]. Además, la OC ha despertado interés en la industria alimentaria por sus propiedades antioxidantes [16] y antibacterianas [17].

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1. BIOPLÁSTICOS

1.1.1. Información general

Los plásticos se introdujeron hace más de 100 años y hoy en día son uno de los materiales más utilizados y versátiles. La Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés) define al *plástico* en su Norma ASTM D6400-21 como un material que contiene como ingrediente esencial una o más sustancias poliméricas orgánicas de gran peso molecular [18]. Por tanto, los plásticos generalmente consisten en polímeros orgánicos con alto peso molecular y otras sustancias (rellenos, colores y aditivos), se caracterizan por sus propiedades como dureza, densidad, aislamiento térmico, aislamiento eléctrico y, principalmente, su resistencia al calor, solventes orgánicos, oxidación y microorganismos. Las aplicaciones de los materiales poliméricos son prácticamente infinitas; se utilizan como material de construcción, para empaques, electrodomésticos, juguetes y muebles, en automóviles, como coloides en pinturas y en aplicaciones médicas, por nombrar solo algunas. Los plásticos se pueden moldear en películas, fibras, tubos, placas y objetos como botellas o cajas. Muchos productos de plástico están destinados a un uso a corto plazo y otros tienen aplicaciones a largo plazo [19].

Una de las mayores ventajas de los plásticos, su durabilidad, es también uno de sus mayores problemas: la tasa de degradación (biodegradación) no coincide con la vida útil prevista y se acumula en el medio ambiente [19]. En los años 1970 y 1980 se temía que el gran volumen de residuos plásticos que se estaba generando provocaría una saturación de todos los vertederos disponibles. La introducción de polímeros biodegradables se vio como un medio para eliminar una parte de estos residuos de vertedero y la respuesta de las industrias de polímeros fue comenzar a desarrollar materiales biodegradables [20].

De acuerdo a la Asociación Europea de Bioplásticos, un material plástico puede ser definido como *bioplástico* si es de base biológica, biodegradable o ambos [21].

El término *de base biológica* significa que el material o producto se deriva (al menos en parte) de la biomasa, es decir, material orgánico de origen biológico (excluyendo material incrustado en formaciones geológicas y/o fosilizado). Ejemplos de biomasa son plantas, árboles, algas, organismos marinos, microorganismos, animales, etc. *De base biológica* también puede significar que la materia prima utilizada para producir un material deriva de cualquier forma de desecho orgánico [22].

Los materiales *biodegradables* son materiales que los microorganismos (bacterias, hongos y algas) pueden descomponer en agua, biomasa y gases naturales como el dióxido de carbono (CO_2) y el metano (CH_4). La biodegradabilidad depende de las condiciones ambientales, tales como la temperatura, la humedad, los microorganismos presentes y el oxígeno [21]. El mecanismo de biodegradación microbiológica consiste en la rotura de los enlaces de la cadena del polímero por la acción de microorganismos, lo que conduce a una disminución del tamaño molecular. Estas moléculas más pequeñas pueden ser ingeridas por los microbios en un proceso similar al compostaje de vegetales [20]. La biodegradabilidad de un plástico no depende del tipo de materia prima utilizada para su fabricación, sino que está ligada a su estructura química. En otras palabras, hay plásticos totalmente de base biológica que no son biodegradables y, por otro lado, algunos plásticos de origen fósil pueden biodegradarse en determinadas condiciones ambientales [21].

La mayor ventaja de los bioplásticos biodegradables es que tras su utilización (fin de vida) se descomponen en un tiempo relativamente corto, lo cual reduce enormemente su impacto ambiental. Otra gran ventaja es que, si se fabrican a partir de recursos naturales renovables, como por ejemplo residuos orgánicos, es posible transformar ese residuo en un recurso y al mismo tiempo evitar su acumulación en vertederos o directamente en la naturaleza [23].

Por otra parte, los bioplásticos no biodegradables como el polietileno, el polipropileno y el cloruro de polivinilo se fabrican a partir de fuentes renovables como el bio-etanol o el bio-isobutanol. Estos materiales, no biodegradables y de base biológica, son iguales que los fabricados a partir de fuentes no renovables y por esa razón la gestión de los residuos generados al final de su vida útil es idéntica [24]. Sin embargo, hay dos diferencias fundamentales entre los bioplásticos no biodegradables y los plásticos convencionales. La primera de ellas es que la fabricación de los plásticos convencionales es mucho más barata porque la industria del plástico lleva décadas produciendo estos materiales, tiene un mercado más amplio y su capacidad de producción es mayor. La segunda está relacionada con el impacto ambiental, y es que el impacto ocasionado durante la fabricación de los bioplásticos es menor, ya que o su origen es renovable o son biodegradables [25].

Es evidente que los bioplásticos aportan beneficios a la economía y al medio ambiente. Su fabricación a partir de recursos renovables promueve la sostenibilidad, reduciendo la acumulación de residuos, limitando la huella de carbono y disminuyendo la dependencia de combustibles fósiles [26].

1.1.2. Clasificación

Los bioplásticos se clasifican ampliamente como *de base biológica y/o biodegradables*. *De base biológica* significa que es total o parcialmente derivado de la biomasa. La biomasa es material de origen biológico, excluyendo el material incrustado en formaciones geológicas y/o fosilizado. Es importante entender que todos los materiales de base biológica no suelen caracterizarse como biodegradables y, de manera similar, no todos los materiales biodegradables son de base biológica. Se considera *biodegradable* si se descompone bajo la influencia de los microbios y las condiciones adecuadas y se utilizan como fuente de alimento. Tanto la biodegradabilidad como la tasa de degradación de un producto plástico biodegradable pueden ser diferentes bajo suelo, sobre el suelo, en clima húmedo o seco, en aguas superficiales, en agua marina o en sistemas hechos por el hombre como el compostaje doméstico, el compostaje industrial o digestión anaeróbica. Cuando ocurre una asimilación microbiana completa de la fuente de alimento fragmentada dentro de los 180 días en un ambiente de composta, se considera *compostable*. Las condiciones de compostaje industrial requieren una temperatura elevada (55 - 70 °C) combinada con una alta humedad relativa y la presencia de oxígeno. En condiciones de compostaje doméstico, la temperatura es más baja y menos constante, por tanto la tasa de degradación es mucho más lenta en comparación con el compostaje industrial [27, 28].

La *Figura 1-1* muestra el sistema de coordenadas de materiales para clasificar el tipo según su contenido de base biológica y su biodegradabilidad. El eje horizontal indica la biodegradabilidad del plástico, mientras que el eje vertical muestra la derivación del plástico a partir de fuentes no renovables (origen fósil) o fuentes renovables (base biológica). La familia de los bioplásticos se puede dividir en tres grandes grupos:

1. Plásticos no biodegradables parcial o totalmente de base biológica, como el polietileno (PE) de base biológica, el polipropileno (PP) de base biológica o el tereftalato de polietileno (PET) de base biológica – los llamados *directos* – y polímeros de rendimiento técnico, como numerosas poliamidas de base biológica (PA), tereftalato de polítrimetileno (PTT) o polímeros totalmente nuevos, como el furanoato de polietileno (PEF).
2. Plásticos de base biológica y biodegradables, como poli(ácido láctico) (PLA) y polihidroxialcanoatos (PHA), succinato de polibutileno (PBS) o diferentes mezclas de almidón.
3. Plásticos que se basan en recursos fósiles pero que son biodegradables, como el tereftalato de adipato de polibutileno (PBAT) o policaprolactona (PCL).

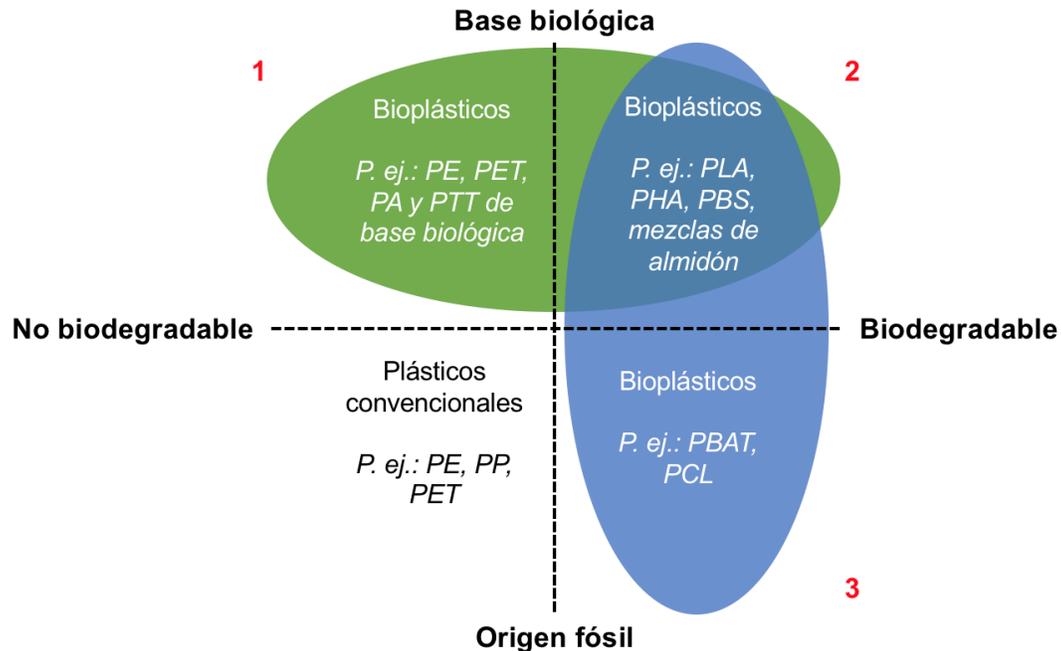


Figura 1-1 Sistema de coordenadas de materiales bioplásticos

1.1.2.1 Poliolefinas y poliésteres no biodegradables de base biológica

Los plásticos básicos como el PE, el PP y el PET también se pueden fabricar a partir de recursos renovables, como la caña de azúcar o los residuos de aceites vegetales. El PE de base biológica ya se produce a gran escala y se encuentra en varias soluciones de envasado. El PP de base biológica se puede utilizar en las mismas aplicaciones que la contraparte convencional, desde envases de plástico hasta artículos técnicos. El PET de poliéster de base biológica se puede utilizar para fibras textiles renovables, pero se encuentra predominantemente en envases de alimentos, como botellas de bebidas. La mayor parte del PET de base biológica en el mercado actualmente es parcialmente de base biológica, ya que solo el bloque de construcción MEG (monoetilenglicol) está hecho de recursos renovables. Sin embargo, por lo general se puede producir PET 100 % de base biológica y también se podrá ver en el mercado en el futuro. Estos materiales también se conocen como bioplásticos *directos*. El período desde el desarrollo hasta la comercialización de materiales, por ejemplo, PE de base biológica o PET de base biológica, es considerablemente más corto. Se espera que muy pronto ingrese al mercado un nuevo poliéster de base biológica, PEF (furanoato de polietileno). Se puede utilizar para las mismas aplicaciones que el PET, pero ofrece propiedades de barrera mejoradas [21].

1.1.2.2 Polímeros técnicos/de rendimiento no biodegradables y de base biológica

Este gran grupo comprende muchos polímeros específicos, como las poliamidas (PA) de base biológica, los poliésteres, como el tereftalato de politrimetileno (PTT), los poliuretanos de base biológica (PUR) o algunos poliepóxidos de base biológica. Su uso puede ser muy diverso. Algunas aplicaciones técnicas típicas son fibras textiles (cubiertas de asientos, alfombras), aplicaciones automotrices como espumas para asientos, carcasas, cables, mangueras y cubiertas, por nombrar solo algunas. Por lo general, su vida útil dura varios años. Por lo tanto, se denominan bioplásticos duraderos para los que la biodegradabilidad no es una propiedad buscada. Su rendimiento suele ser superior en comparación con las opciones convencionales [21].

1.1.2.3 Plásticos biodegradables de base biológica

Este grupo incluye mezclas de almidón hechas de almidón termoplástico (TPS) y otros polímeros biodegradables, así como poliésteres innovadores, como el poli(ácido láctico) (PLA) o los polihidroxicanoatos (PHA). Se pueden usar principalmente para productos de corta duración, como empaques, pero también se pueden ver cada vez más aplicaciones de larga duración. Algunos de estos materiales se biodegradan predominantemente en condiciones de compostaje, pero otros también en ambientes menos controlados [21].

Varios materiales de este grupo, principalmente PLA, se dirigen hacia un nuevo camino: soluciones para el final de su vida útil además de la compostabilidad industrial, como el reciclaje mecánico, pero también químico. El contenido renovable de estos materiales es ahora el foco de atención y desarrollo técnico. Este desarrollo dinámico demuestra que los bioplásticos tienen el potencial de dar forma a la industria del plástico y producir nuevos materiales innovadores y competitivos [21].

1.1.2.4 Plásticos biodegradables de origen fósil

Son un grupo comparativamente pequeño y se utilizan principalmente en combinación con PLA u otros plásticos biodegradables, porque mejoran el rendimiento específico de la aplicación a través de propiedades mecánicas mejoradas. Estos plásticos biodegradables todavía se producen principalmente a partir de materias primas fósiles. Sin embargo, ya se han desarrollado versiones parcialmente biológicas de estos materiales y estarán disponibles en un futuro próximo. Materiales como PBAT y PCL pertenecen a esta categoría [21].

1.1.3. Bioplásticos en el envasado de alimentos

El envasado de alimentos se está volviendo cada vez más importante en la industria alimentaria, donde los avances en la funcionalidad, como la conveniencia y el porcionado, están ganando más atención. Además, también hay una mayor conciencia sobre la sostenibilidad, que en general se puede lograr en diferentes niveles. A nivel de materias primas, el uso de materiales reciclados o el uso de recursos renovables son dos estrategias para reducir las emisiones de CO₂ y la dependencia de los recursos fósiles. El proceso de producción es otro nivel en el que se pueden realizar ajustes, por ejemplo, hacia un proceso más eficiente desde el punto de vista energético. Un último nivel donde se pueden hacer esfuerzos para aumentar la sostenibilidad es la gestión de residuos. Junto a la reutilización y el reciclaje de materiales usados, la producción de envases biodegradables y/o compostables contribuye a reducir el problema de los residuos sólidos urbanos [29].

Bioplásticos es un término utilizado para los materiales derivados de recursos renovables y/o biodegradable, los cuales se consideran seguros para su uso en aplicaciones alimentarias. En general, en comparación con los plásticos convencionales derivados del petróleo, los polímeros de base biológica tienen una estereoquímica y una arquitectura de cadenas laterales más diversas, lo que permite a los científicos investigadores una mayor cantidad de oportunidades para personalizar las propiedades del material de empaque final. Actualmente, el principal desafío al que se enfrenta la industria alimentaria en la producción de envases bioplásticos es hacer coincidir la durabilidad del envase con la vida útil del producto. Solos o trabajando en combinación, la temperatura ambiental, la humedad relativa, la presencia de bacterias activas y microorganismos causantes de deterioro, la exposición a los rayos ultravioleta, etc., son los modos habituales de degradación de la calidad y deterioro de los alimentos. Estos factores que causan el deterioro del producto alimenticio también son factores que influyen en la tasa de degradación del material bioplástico, y se debe tener especial cuidado para desarrollar materiales bioplásticos que aborden estas preocupaciones. Más importante aún, los procesos deben desarrollarse de tal manera que los desarrollos innovadores en las propiedades de los materiales bioplásticos puedan implementarse para aplicaciones a escala industrial [30].

Una serie de materiales de base biológica y sus aplicaciones innovadoras en envases relacionados con alimentos han ganado mucha atención en los últimos años. Estos nuevos materiales incluyen almidón, celulosa y aquellos derivados de procesos que involucran fermentación microbiana [30].

1.1.3.1 Almidón

Los esfuerzos de desarrollo de bioplásticos se han centrado predominantemente en el almidón, que es una materia prima renovable y ampliamente disponible. El almidón es económicamente competitivo con el petróleo y se ha utilizado en varios métodos para preparar plásticos compostables. El maíz es la principal fuente de almidón para bioplásticos, aunque una investigación global más reciente está evaluando el uso potencial en bioplásticos para almidones de fuentes de papa, trigo, arroz, cebada, avena y soya [30].

Sin embargo, como material de envasado, los bioplásticos a base de almidón son extremadamente frágiles. El almidón por sí solo no puede formar películas con propiedades mecánicas satisfactorias (alto porcentaje de elongación, resistencia a la tracción y a la flexión) a menos que se plastifique, se mezcle con otros materiales, se modifique químicamente o se modifique con una combinación de estos tratamientos. Los plastificantes comunes utilizados incluyen glicerol y otros polihidroxicompuestos de bajo peso molecular, poliéteres y urea [30].

Los materiales termoplásticos a base de almidón se han comercializado en los últimos años y actualmente dominan el mercado de materiales compostables de base biológica. Las aplicaciones relacionadas con los alimentos incluyen películas para envolver alimentos y termoplásticos para envasar alimentos y otros recipientes para alimentos como tazones, platos, tazas y bandejas para huevos. Se ha demostrado que el almidón termoplástico demuestra buenas propiedades de barrera contra el oxígeno, pero la naturaleza higroscópica del almidón dicta que este material no es adecuado para productos alimenticios líquidos y con un alto contenido de humedad [30].

1.1.3.2 Celulosa

La celulosa es el polímero natural más abundante en la tierra y, como el almidón, también se compone de unidades de monómero de glucosa. Sin embargo, a diferencia del almidón, las unidades de glucosa en la celulosa se unen a través de enlaces glucosídicos β -1,4, que permiten que las cadenas de celulosa se empaqueten estrechamente y formen fuertes enlaces de hidrógeno entre cadenas. La celulosa se encuentra en todo el material vegetal y, por lo tanto, es un recurso natural muy económico. Sin embargo, es difícil de usar en empaques debido a su naturaleza hidrófila, características de solubilidad pobre y estructura altamente cristalina. La investigación académica e industrial se ha centrado en los últimos años en el desarrollo de derivados de celulosa para su uso en aplicaciones de embalaje [30].

El acetato de celulosa es un derivado de la celulosa. Se usa comúnmente para envolver productos horneados y productos frescos. Aunque el acetato de celulosa requiere la adición de plastificantes para la producción en películas, el producto resultante demuestra buen brillo y claridad, buena capacidad de impresión, rigidez y estabilidad dimensional. Si bien estas películas pueden rasgarse fácilmente, son fuertes y resistentes a los pinchazos, sin embargo, poseen propiedades de barrera contra el gas y la humedad relativamente pobres [30].

1.1.3.3 Polisacáridos sintetizados mediante fermentación microbiana

El poli(ácido láctico) (PLA) es un poliéster biodegradable, termoplástico, alifático (no aromático y no cíclico) derivado del ácido láctico. Esta fuente de ácido láctico de PLA se produce a partir de la fermentación de subproductos agrícolas como el almidón de maíz u otras sustancias ricas en almidón como el maíz, el azúcar o el trigo. El material de película termoplástica resultante ofrece buenas propiedades de barrera contra la humedad y es capaz de resistir los rigores del moldeo por inyección y los procesos de formación por soplado o vacío. El PLA se utiliza actualmente en la producción de envases de relleno suelto, envases de alimentos y vajillas desechables para el servicio de alimentos [30].

Otra innovación en bioplásticos resultante de la aplicación de técnicas microbiológicas son los polihidroxicanoatos (PHA). Los PHA son poliésteres lineales producidos a través de la fermentación bacteriana de azúcares o lípidos. El tipo más común de PHA es el polihidroxi butirato (PHB), que es el PHA más popular utilizado en el envasado de alimentos. Aunque tienden a tener una transición vítrea, una temperatura de fusión y un grado de cristalinidad más bajos en relación con los PHB, en general, los PHA se comportan como elastómeros con cristales que actúan como entrecruzamientos físicos. Además, los PHA ofrecen una baja permeabilidad al vapor de agua que es comparable a la del polietileno de baja densidad (LDPE) [30].

El PHB tiene propiedades similares a las del polipropileno (PP) en relación con la temperatura de fusión (175-180 °C) y el comportamiento mecánico; sin embargo, es más rígido y quebradizo que el PP. Por lo tanto, los envases fabricados con PHB ofrecen poca resistencia al impacto, lo que es un factor importante que impide un uso más extenso de PHB en aplicaciones de envasado de alimentos. Otro factor limitante del PHB son sus costos de producción relativamente altos en comparación con los plásticos producidos a partir de productos petroquímicos. Sin embargo, debido a su biodegradabilidad, las expectativas del mercado siguen siendo altas para el desarrollo de materiales basados en PHB que tienen un buen potencial para reemplazar al PP en aplicaciones de botellas, bolsas y películas [30].

1.2. ALMIDÓN

1.2.1. Información general

El almidón es el segundo polisacárido más abundante, solo por detrás de la celulosa. Se encuentra ampliamente distribuido en las plantas donde es almacenado como reserva de hidratos de carbono en las semillas, frutas, tubérculos, raíces y tallos [31]. Los almidones representan una fracción importante en un gran número de productos agrícolas como son: los cereales (maíz, trigo, arroz), en los cuales se ha reportado un contenido de almidón del 30 al 80 %; las leguminosas (frijol, chícharo, haba) con un contenido entre 25 a 50 %; los tubérculos (papa y yuca) con un 60 a 90 %; y algunas frutas (plátano y mango) que en su estado inmaduro alcanzan contenidos de almidón de hasta el 70 % en base seca [32].

El almidón se obtiene exclusivamente de los vegetales que lo sintetizan a partir del dióxido de carbono que toman de la atmósfera y del agua que reciben del suelo. Durante la fotosíntesis, las plantas absorben la luz del sol, la cual transforman en energía química. La energía, el dióxido de carbono y el agua son convertidos en azúcares que se almacenan en forma de glucosa, generándose uniones entre estas moléculas para formar las largas cadenas del almidón, que pueden llegar a tener hasta 2000 o 3000 unidades de glucosa [33].

Estructuralmente el almidón es un poliglicano (polímero de unidades de D-glucosa), compuesto por una mezcla de polisacáridos conformada por amilosa (20 %), amilopectina (80 %), y una fracción minoritaria (de 1 a 2 %) de conformación no glucosídica como lípidos y minerales, aunque esto depende de su origen botánico. El almidón se compone únicamente de residuos de glucosa, que están unidos entre sí a través de enlaces α -1,4 y enlaces ramificados α -1,6, para formar amilosa y amilopectina [34], cuyas estructuras se observan en la *Figura 1-2*.

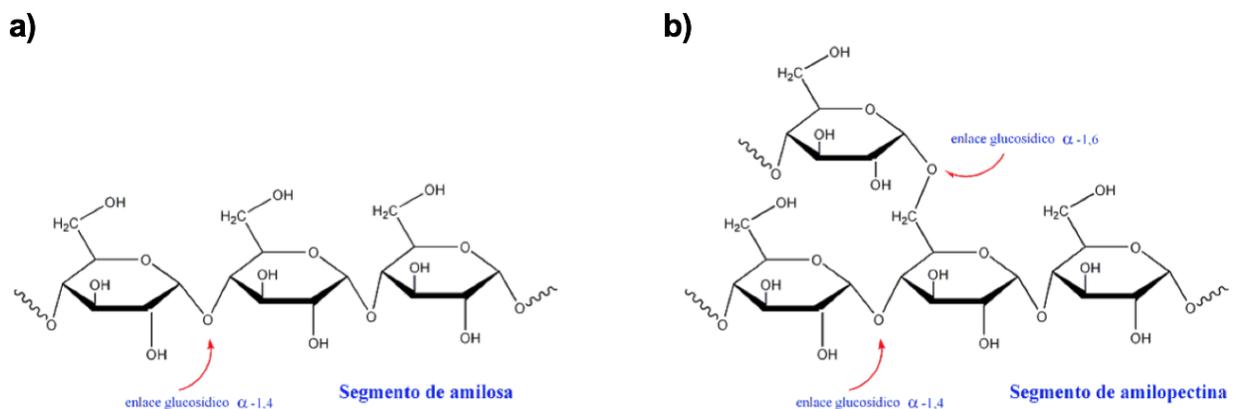


Figura 1-2 Estructuralmente, el almidón consiste de dos polisacáridos: **a)** amilosa y **b)** amilopectina

Se diferencia de los demás hidratos de carbono existentes en la naturaleza en que se presenta como un conjunto de gránulos o partículas. Estos gránulos son relativamente densos e insolubles en agua fría, aunque pueden dar lugar a suspensiones cuando se dispersan en el agua, suspensiones que pueden variar en sus propiedades en función de su origen [33]. La morfología, composición química y estructura de los gránulos son características de cada especie botánica [32]. La *Figura 1-3* muestra los tamaños y formas comparativas de los gránulos de seis almidones comunes. En la *Tabla 1-1* se presentan algunas características morfológicas y contenido de amilosa de los gránulos de almidón de diversas fuentes vegetales.

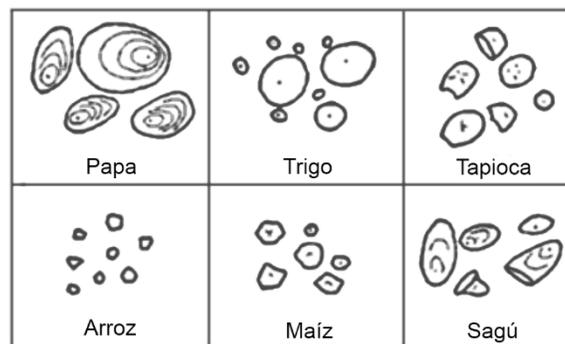


Figura 1-3 Comparación morfológica de los gránulos de seis almidones comunes

Tabla 1-1 Características morfológicas y contenido de amilosa de los gránulos de almidón de diversas fuentes vegetales [35-40].

Fuente de almidón	Tamaño (µm)	Forma	Amilosa (%)
Maíz	20	Poligonal	25
Maíz ceroso	30	Poligonal	1-3
Papa	35	Ovalada	20
Yuca	18	Truncada, redonda	11
Trigo	25	Ovalada, truncada	27
Arroz	7	Redonda, poligonal	17
Cebada	23	Redonda, elíptica	22
Plátano	10-40	Elíptica	25-30
Sorgo	35	Esférica	25
Centeno	28	Redonda o lenticular	27
Avena	7	Poliédrica	23
Mango	5-10	Esférica	25-30
Ramón	3-33	Oval, esférica	27
Pich/Parota	20-28	Redonda, oval	17-21

1.2.2. Estructura

El almidón está estructuralmente formado por una mezcla de dos componentes polisacáridos de alto peso molecular: amilosa y amilopectina [33]. Como resultado de ello, el almidón contiene regiones cristalinas y no cristalinas en capas alternadas debido a sus constituyentes [41].

La amilosa es un polímero lineal, no es soluble en agua, pero puede formar micelas hidratadas por su capacidad para enlazar moléculas vecinas por puentes de hidrógeno y generar una estructura helicoidal que es capaz de desarrollar un color azul por la formación de un complejo con el yodo [42]. Mientras que la amilopectina es un polímero ramificado, parcialmente soluble en agua caliente y en presencia de yodo produce un color rojizo violeta [43].

La amilosa y la amilopectina pueden separarse tratando los grupos de almidón con agua caliente, donde la amilosa se difunde disolviéndose y quedando amilopectina en forma de residuo insoluble [44].

La proporción de estos dos polímeros varía según la fuente botánica y su organización física dentro de la estructura granular, confiriéndole propiedades fisicoquímicas y funcionales únicas [41]. Las propiedades más importantes a considerar para determinar la utilización del almidón en la elaboración de alimentos y otras aplicaciones industriales incluyen las fisicoquímicas: gelatinización y retrogradación; y las funcionales: solubilidad, hinchamiento, absorción de agua, sinéresis y comportamiento reológico de sus pastas y geles [45]. En la *Tabla 1-2* se presentan algunas propiedades fisicoquímicas de los componentes del almidón.

Tabla 1-2 *Propiedades fisicoquímicas de los componentes del almidón [41].*

Propiedad	Amilosa	Amilopectina
Estructura molecular	Lineal	Ramificada
Longitud promedio de cadena	10 ³ Da	20 – 25 Da
Grado de polimerización	10 ³ Da	10 ⁴ – 10 ⁵ Da
Complejo con yodo	Azul (650 nm)	Púrpura (550 nm)
Afinidad de yodo	19-20%	1%
Valor azul	1.4	0.05
Estabilidad en solución acuosa	Retrograda fácilmente	Estable
Hidrólisis con β-amilasa	70%	55-60%
Hidrólisis con β-amilasa y dextrinaza	100%	100%
Propiedades de película	Fuerte	Quebradiza

1.2.2.1 Amilosa

La amilosa es un polímero esencialmente lineal formado en promedio, de 500 a 600 unidades de D-glucosa unidas por enlaces α -1,4, con una baja proporción de enlaces α -1,6, repartidas en cadenas que van de 1 a 20, de acuerdo al número de ramificaciones presentes en la molécula [46]. La *Figura 1-4* representa la estructura química de la amilosa.

Tiene la facilidad de adquirir una conformación tridimensional helicoidal, en la que cada vuelta de hélice consta de seis moléculas de glucosa. El interior de la hélice contiene sólo átomos de hidrógeno, y es por tanto lipofílico, mientras que los grupos hidroxilo están situados en el exterior de la hélice. La mayoría de los almidones contienen alrededor del 25 % de amilosa. Los dos almidones de maíz comúnmente conocidos como ricos en amilosa que existen comercialmente poseen contenidos aparentes de amilosa alrededor del 52 % y del 70-75 % [47].

Una de las capacidades de la amilosa es la de retener el yodo, para dar un complejo color azul intenso. La amilosa puede retener hasta un 20 % de yodo por peso. El yodo se absorbe dentro de la molécula de amilosa y estabiliza la conformación helicoidal. Si se calienta el complejo, el color azul desaparece, pero se recupera al enfriarse la solución [48].

Este biopolímero se ha considerado como responsable del fenómeno de gelación (proceso de formación de un gel) en el momento de elevar la temperatura en alimentos hechos a base de almidón, así mismo se ha demostrado que es más susceptible a formar complejos con moléculas anfifílicas (moléculas que tienen una parte polar y una apolar, tales como algunas clases de lípidos) [49].

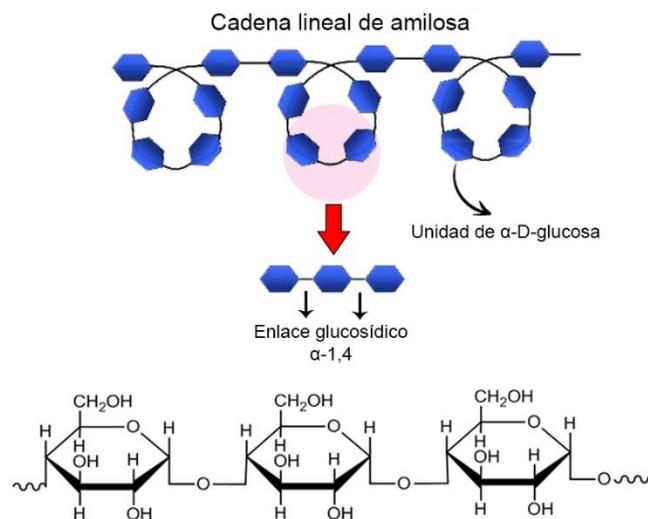


Figura 1-4 Estructura química de la amilosa. Cada unidad de α -D-glucosa está conectada por el enlace glucosídico α -1,4. Al mirar a mayor escala, el polímero es helicoidal

1.2.2.2 Amilopectina

La amilopectina se diferencia de la amilosa en que contiene ramificaciones que le dan una forma molecular similar a la de un árbol; las ramas están unidas al tronco central (semejante a la amilosa) por enlaces α -1,6, localizados cada 15-25 unidades lineales de glucosa; esta característica permite que la amilopectina forme puentes de hidrógeno entre la ramificaciones, dando lugar a una estructura muy estable que se puede considerar como cristalina [50]. La *Figura 1-5* representa la estructura química de la amilopectina.

La amilopectina, por calentamiento en agua, proporciona soluciones claras y de alta viscosidad, que son además filamentosas y cohesivas. Al contrario de la amilosa, casi no tiene tendencia a la retrogradación, no presenta envejecimiento ni formación de geles, aunque la concentración sea muy alta. La viscosidad decrece fácilmente en medio ácido, en tratamientos en autoclave o por fuerte agitación mecánica [51].

La amilopectina solo absorbe una pequeña cantidad de yodo, generando un complejo de color rojizo. La capacidad media de retención del yodo por parte de una muestra de almidón sirve como un buen índice de la relación amilosa-amilopectina. En soluciones de yodo, la amilopectina produce una reacción que da un color púrpura mucho más débil [48].

Su peso molecular es muy alto, varía entre 106 y 107 Daltons, esto depende del origen botánico del almidón. La amilopectina constituye alrededor del 75 % de los almidones más comunes. Aquellos almidones que están constituidos exclusivamente por amilopectina son conocidos como céreos o cerosos [52].

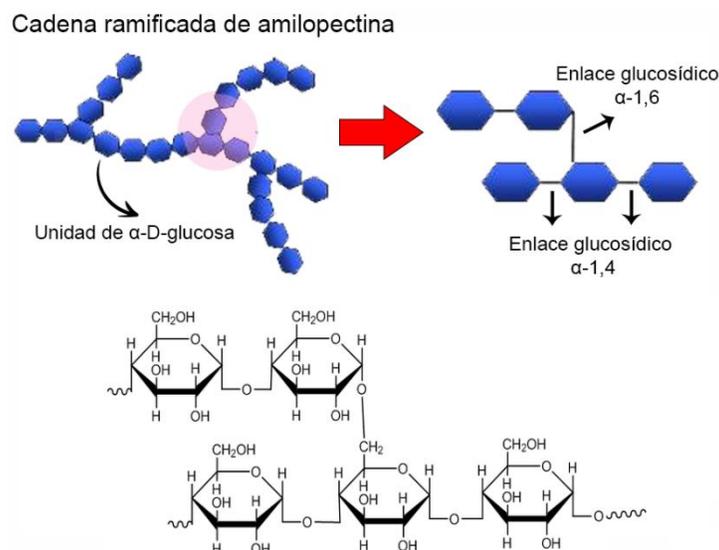


Figura 1-5 Estructura química de la amilopectina. Cada unidad de α -D-glucosa de la cadena lineal está conectada por el enlace glucosídico α -1,4, mientras que las ramas están conectadas por un enlace glucosídico α -1,6

1.2.3. Cambios estructurales por tratamientos hidrotérmicos

El almidón presenta cambios cuando se le aplican tratamientos hidrotérmicos, controlando las condiciones de humedad y temperatura, cuyo fin es obtener ciertas propiedades en la solución. Como resultado de estos tratamientos pueden presentarse fenómenos como la gelatinización, gelación y retrogradación, los cuales se describen a continuación.

1.2.3.1 Gelatinización

Cuando al almidón se le agrega agua a temperatura ambiente, esta penetra libremente, pudiendo retener el granulo cerca del 30 % de su peso seco, el gránulo hincha ligeramente y su volumen se incrementa cerca del 5 %. El cambio del volumen y la absorción de agua son reversibles y el calor del sistema está por debajo de la temperatura de gelatinización por lo que no sufrirá cambios [53].

Los cambios irreversibles acontecen cuando la mezcla de almidón y agua se calienta por encima de cierta temperatura crítica, normalmente cercanas a 65 °C, pero varía dependiendo de la fuente del almidón y del tamaño de partícula. Cuando esto ocurre, empieza un proceso lento de absorción de agua en las zonas intermicelares amorfas, que son las menos organizadas y las más accesibles, ya que los puentes de hidrogeno no son tan numerosos ni rígidos como en las áreas cristalinas. A medida que se incrementa la temperatura, se retiene más agua y el gránulo empieza a hincharse y a aumentar de volumen; una vez que la parte amorfa se ha hidratado completamente, la cristalina inicia un proceso semejante, pero para esto se requiere más energía [52, 54]. La temperatura a la cual el almidón empieza a sufrir estos cambios es referida como la temperatura de gelatinización.

Al llegar a la temperatura de gelatinización, el gránulo de almidón alcanza su volumen máximo y pierde la propiedad de birrefringencia (fenómeno que ocurre cuando la luz polarizada atraviesa una estructura altamente ordenada, tal como un cristal); si se administra más calor, el gránulo hinchado, incapacitado para retener el líquido, se rompe parcialmente y la amilosa y la amilopectina, fuertemente hidratadas se dispersan en el seno de la disolución. En este punto se pierden la estructura original y la birrefringencia del gránulo, esto va aunado a un aumento de la viscosidad. A todo este proceso se le llama gelatinización, y es una transición de un estado ordenado a otro desordenado en el que se absorbe calor. Es decir, la gelatinización transforma los gránulos de almidón insolubles en una solución de las moléculas constituyentes en forma individual [54].

Los geles obtenidos una vez que el almidón ha sufrido la gelatinización, presentan diversas propiedades las cuales van a depender del contenido de amilosa y amilopectina [55, 56].

La *Figura 1-6* muestra de manera esquematizada el comportamiento del almidón antes, durante y después de la gelatinización. Donde en A los gránulos se dispersan en agua no caliente y comienzan a hidratarse, luego en B donde comienza a aumentar la temperatura, los gránulos se hinchan por la absorción de agua y a partir de 60-70 °C se completa su gelatinización y se observa un claro aumento de la viscosidad del medio. Ya en C al seguir aumentando la temperatura, los gránulos se rompen y liberan las cadenas de amilosa y amilopectina que forman una red coloidal que aumenta muy significativamente la viscosidad del sistema. Por ultimo en D según las condiciones físicas y la estabilidad del gel puede ocurrir retrogradación del almidón y separación de fases (sinéresis) [57].

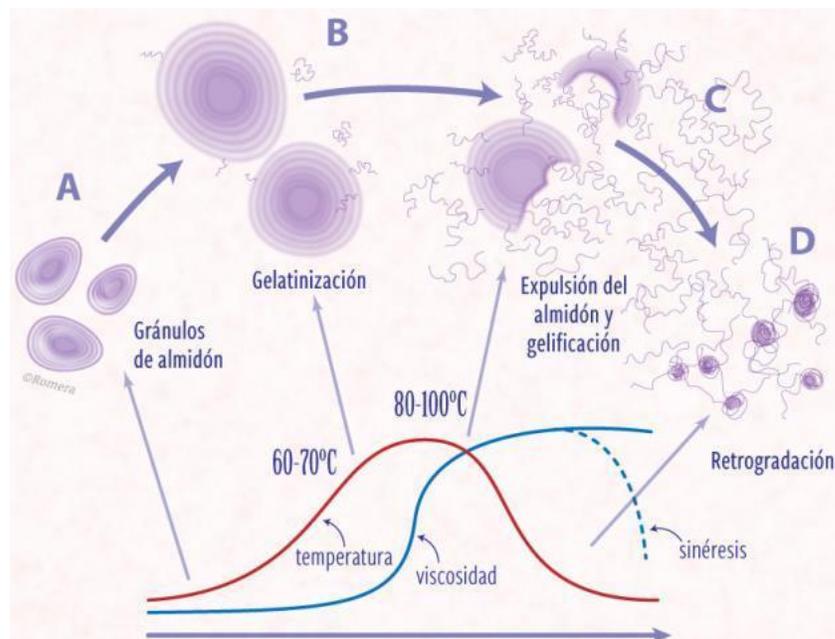


Figura 1-6 Eventos que ocurren antes, durante y después de la gelatinización

El proceso de gelatinización puede estar influenciado por diversos factores (tiempo, temperatura, humedad, almacenamiento y/o preparación del material), por ello se utilizan diferentes técnicas para su investigación como: punto final de birrefringencia, viscosidad, difracción de rayos X, valoración azul del complejo amilosa/yodo, digestibilidad enzimática, resonancia magnética nuclear, entre otras como la calorimetría diferencial de barrido (DSC), que es una de las técnicas más empleadas [58-62].

1.2.3.2 Gelación

Después de la gelatinización o formación de pastas de almidón, las moléculas de amilosa y amilopectina pueden considerarse como disueltas. Durante el enfriamiento la dispersión del almidón gelatinizado adquiere, dependiendo de la concentración, una consistencia de pasta suave o gel [63].

La amilosa y la amilopectina liberadas durante la gelatinización del almidón, se reasocian e incrementan la rigidez entre y dentro de los gránulos hinchados formando una especie de red. La amilosa usualmente gelifica fuera del gránulo inmediatamente después de la gelatinización. La amilopectina permanece en el gránulo hinchado, donde lentamente recristaliza [49].

La gelación de amilosa se realiza en pocas horas, debido a su naturaleza lineal, es ampliamente asumido que esta macromolécula es la responsable de la gelación del almidón [64], mientras que el proceso de reorganización en la amilopectina lleva mucho más tiempo, se cree que se forma una red vía recristalización de las cadenas cortas externas de la molécula [65].

En diversos almidones, la textura y la viscosidad de la pasta resultante cambian cuando es enfriada. La pasta o el gel se forman en función del contenido de amilosa; en general, a mayor contenido de amilosa, mayor firmeza del gel. Un gel firme es, a menudo, el resultado de reasociaciones no covalentes de moléculas de amilosa después del calentamiento [66].

1.2.3.3 Retrogradación

El término retrogradación ha sido utilizado para describir los cambios que ocurren cuando las moléculas de almidón gelatinizado empiezan a reorganizarse, formando una o más estructuras ordenadas, es decir, pasan de un estado inicial amorfo a un estado final más cristalino, se puede ver como el fenómeno opuesto a la gelatinización [58, 64].

La retrogradación es especialmente evidente cuando el contenido de amilosa del almidón es enfriado. Una vez enfriado, menos energía está disponible para mantener apartadas las moléculas solubilizadas de almidón. La retrogradación resulta en la formación de agregados cristalinos y una textura gelatinosa. Aunque la amilopectina puede retrogradar una vez enfriada, las moléculas lineales de amilosa poseen una gran tendencia a reasociarse y formar puentes de hidrógeno que las moléculas más largas de amilopectina. Conforme el proceso de retrogradación ocurre, la pasta de almidón comienza rápidamente a opacarse y formar un gel [66].

La velocidad de la retrogradación depende de diferentes variables como la relación molecular amilosa/amilopectina, la temperatura, la concentración del almidón y la presencia y concentración de otros ingredientes como surfactantes y sales [52].

1.2.4. Almidón termoplástico

El almidón no es un polímero termoplástico (que se ablanda por la acción del calor y se endurece al enfriarse, de forma reversible), sin embargo, bajo ciertas condiciones de procesamiento (presencia de plastificante, temperatura y esfuerzos cortantes) puede convertirse en un material con tales propiedades [67].

Los productos fabricados únicamente por almidón, destacan por su elevada fragilidad. Para combatir esta limitación, se hace necesaria la adición de distintos componentes llamados plastificantes con el objetivo de mejorar su flexibilidad y procesabilidad [68]. Los plastificantes son solventes de bajo peso molecular con elevados puntos de ebullición (no son volátiles), reducen la resistencia de los enlaces secundarios entre las moléculas de cadena larga haciendo por tanto al polímero blando y flexible [69]. Los plastificantes utilizados comúnmente son los polialcoholes como el glicerol y el sorbitol, que son agregados a los almidones para incrementar la resistencia en sus películas, no obstante afectan la permeabilidad al vapor de agua [70].

Para convertir el almidón semicristalino en un material amorfo (durante la plastificación), se requiere la sustitución parcial de los puentes de hidrógeno originales entre las macromoléculas de amilosa y amilopectina por los puentes de hidrógeno que se forman con el plastificante. El producto resultante se conoce como almidón termoplástico (TPS) [71].

El TPS presenta varios atributos, además de su biodegradabilidad, es un material renovable, flexible y se puede acondicionar muy fácilmente a diferentes procesos de termoplastificación usando equipos estándar utilizados en la fabricación de polímeros sintéticos, tales como inyección por moldeo, extrusión por soplado, moldeo por inyección, moldeo por compresión, extrusión de película plana y radiación por moldeo [72, 73].

Sin embargo, el TPS es un material que generalmente presenta poca estabilidad cuando las condiciones de humedad son muy altas [74-76]. Uno de los problemas con el uso del TPS en bioplásticos es su naturaleza frágil, causada relativamente por su baja temperatura de transición vítrea (T_g) [77]. Adicionalmente, la migración eventual de los plastificantes al ambiente aumenta la fragilidad del material [78], la cual se incrementa con el paso del tiempo debido a la disminución del volumen libre y la retrogradación del almidón [79].

Otro problema en el desarrollo de TPS es la presencia de un alto contenido de amilosa porque disminuye la flexibilidad en comparación con los TPS hechos a partir de alto contenido de amilopectina [80]. Además, durante el almacenamiento los TPS hechos a partir de almidones nativos experimentan cambios estructurales, presentándose una mayor fragilidad o rigidez dependiendo del contenido de plastificante [81].

1.2.4.1 Propiedades

Las películas a base de almidón han demostrado varias ventajas, como su extensibilidad y buenas propiedades de barrera contra el oxígeno [82, 83]. La permeabilidad al oxígeno (PO) varía entre 0.4×10^{-13} y 2.5×10^{-13} $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, según la formulación de la película y el proceso de formación de la película [82-84]. También exhiben características físicas similares a las de los plásticos de empaque convencionales en términos de transparencia, olor y sabor [85]. Además, se informa que las películas a base de almidón no son tóxicas, lo que contribuye a su creciente aceptación como una posible alternativa de envasado [86]. Sin embargo, dado que es altamente hidrofílico, el almidón exhibe una alta sensibilidad al agua y solubilidad y una mala capacidad de barrera contra el vapor de agua. La permeabilidad al vapor de agua (PVA) de las películas de almidón puede oscilar entre 1.2×10^{-7} y 8.3×10^{-5} $\text{g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, dependiendo del nivel de plastificación de la película o del contenido de humedad [87, 88].

Es un material de baja resistencia, con baja resistencia a la tensión, dependiendo del contenido de humedad [83, 84, 89, 90]. En la *Tabla 1-3* se muestran los valores de las propiedades de tensión de las películas de almidón reportadas por diferentes autores, afectadas por la fuente del almidón o contenido de glicerol. Se puede encontrar una amplia gama de valores de resistencia a la tensión y alargamiento a la rotura, según la fuente botánica, el tipo de procesamiento, el nivel de plastificación del polímero, ya sea por agua o como el glicerol.

Tabla 1-3 Propiedades de tensión de películas de almidón puras reportadas por diferentes autores. TS = Resistencia a la tensión (MPa) y ϵ = Alargamiento a la rotura (%) [82-84, 87, 89-94].

Almidón	Contenido de glicerol (% p/p)	Procesamiento	TS (MPa)	ϵ (%)
Palma de azúcar	30	Moldeo por fundición (agua)	7.7	46.7
Yuca	30	Extrusión Moldeo por compresión	0.4	33.1
Yuca	25	Moldeo por fundición (agua)	4.1	4.5
Yuca	De 15 a 30	Moldeo por fundición (agua)	3.8	129.0
Yuca	30	Moldeo por compresión	1.7	11.0
Maíz	30	Moldeo por compresión	10.7	2.4
Maíz	30	Moldeo por fundición (agua)	31.0	2.8
Maíz	25	Moldeo por fundición (agua)	24.3	2.5
Maíz	30	Moldeo por compresión	10.0	28.0
Maíz	25	Moldeo por fundición (agua)	17.9	17.1

1.2.5. Aplicaciones

Debido a su bajo costo, disponibilidad y capacidad para impartir una amplia gama de propiedades funcionales a productos alimenticios y no alimenticios, el almidón se utiliza en varias aplicaciones industriales. Aunque su uso siempre se consideró esencial como alimento básico e ingrediente alimentario, debido a su atractivo costo y rendimiento, ha sido uno de los candidatos más prometedores para futuros materiales [95]. El almidón se ha utilizado para aplicaciones farmacéuticas o cosméticas [96], como pegamento para papel y madera [97] o goma para la industria textil [98].

1.2.5.1 Aplicaciones alimentarias

En la industria alimentaria, el almidón se puede considerar como el componente principal de varias formulaciones alimentarias y es responsable de importantes propiedades funcionales y características nutricionales. Sin embargo, los almidones no solo se utilizan como alimento básico, sino también en una amplia gama de aplicaciones en la formulación de alimentos y la industria de bebidas [95].

Los almidones nativos y modificados juegan un papel cada vez más importante en la industria alimentaria, modificando las propiedades físicas de los productos alimenticios, como salsas, sopas o productos cárnicos, resultando principalmente en cambios de textura, viscosidad, adherencia, retención de humedad, formación de gel y formación de película [99]. Así, en aplicaciones alimentarias, el almidón se utiliza como espesante, aglutinante o agente de fraguado en su forma granular o como edulcorante o aglutinante en su forma hidrolizada.

Se han probado biopolímeros como lípidos, proteínas, derivados de celulosa, almidón y otros polisacáridos en la formulación de películas y recubrimientos comestibles. Recientemente ha habido un interés creciente en el desarrollo de películas y recubrimientos comestibles que se pueden utilizar para aumentar la vida útil de frutas y verduras [95].

El almidón se considera un polímero potencial para ser utilizado en materiales biodegradables debido a su bajo costo, disponibilidad y producción a partir de recursos renovables. Debido a que es un material termoplástico, se ha utilizado para producir mezclas con polímeros no biodegradables, materiales biodegradables y moldeo por inyección [95]. En línea con las investigaciones emergentes en bioplásticos y debido a sus destacadas características, el almidón se ha convertido en una de las mejores opciones para aplicaciones de envasado de alimentos, ya que las películas de almidón ofrecen varias ventajas, siendo incoloras, inodoras, insípidas, transparentes, biodegradables, no tóxicas y con baja permeabilidad al oxígeno [100].

1.2.5.2 Aplicaciones no alimentarias

En aplicaciones no alimenticias, el uso más tradicional del almidón ha sido en la industria del papel. Después de la alimentación, la industria papelera es la mayor consumidora de almidón. Recientemente, con el costo creciente de la pulpa de celulosa, los productores de papel han comenzado a buscar rellenos de menor costo. Estos rellenos a menudo requieren almidones modificados especiales para unirlos a la pulpa [95].

En los últimos años, la mayoría de los polímeros a base de almidón producidos se utilizan para aplicaciones de embalaje, incluidas películas solubles para embalaje industrial. Los envases sueltos y las películas transparentes se utilizan ampliamente en la industria del embalaje. Las bolsas biodegradables se usan para la recolección de desechos y para cubiertos desechables, mientras que las películas biodegradables se usan para mantillo agrícola, productos para mascotas e higiene, incluidos bastoncillos de algodón, empaques para papel higiénico, envoltorios y material de respaldo para productos sanitarios desechables. Sacapuntas, reglas, cartuchos, juguetes y macetas se encuentran entre otros usos [101, 102].

Los polímeros biodegradables y a base de almidón se han utilizado en la producción de piezas de automóviles y el almidón derivado de maíz del tamaño de nanopartículas también se puede utilizar en una amplia gama de productos [103], incluso como biorrelleno para mejorar el rendimiento de los neumáticos, reduciendo la resistencia a la rodadura de los neumáticos y el consumo de combustible [104].

Además del uso de almidones en las industrias papelera y textil y para la obtención de nuevos materiales biodegradables, está el mercado de los combustibles. Con las nuevas tendencias en el mercado de biocombustibles y bioetanol, ha habido un interés creciente en algunos cultivos ricos en almidón [95].

1.3. POLI(ÁCIDO LÁCTICO)

1.3.1. Información general

El poli(ácido láctico) (PLA) es un poliéster termoplástico alifático que procede de recursos renovables como pueden ser los restos de maíz, las raíces de tapioca, trozos de madera o de caña de azúcar. La *Figura 1-7* representa su forma molecular $(C_3H_4O_2)_n$. Es un termoplástico rígido que puede ser semicristalino o totalmente amorfo. Se caracteriza por sus excelentes condiciones organolépticas y es que está fabricado por un proceso de fermentación con la totalidad de los materiales provenientes de recursos renovables [105, 106].

El PLA tiene una cristalinidad de alrededor del 37 %, una temperatura de transición vítrea entre 60-65 °C, una temperatura de fusión entre 173-178 °C, presentando un módulo elástico entre 2.7 a 16 GPa [107]. En la década de 1970, los productos a base de PLA han sido aprobados por la Administración de Drogas y Alimentos (FDA, por sus siglas en inglés) de los Estados Unidos para el contacto directo con fluidos biológicos. Actualmente es considerado como líder en cuanto a biopolímeros utilizados en el envasado de alimentos. Además, muestra un comportamiento en propiedades mecánicas, térmicas y de barrera comparable al de los polímeros sintéticos más utilizados como el poliestireno (PS) y el tereftalato de polietileno (PET) [108]. Además, se puede personalizar mediante una formulación que implica la adición de plastificantes, otros biopolímeros, rellenos, etc [109].

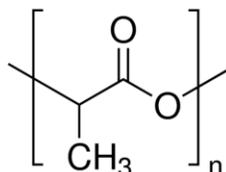


Figura 1-7 Unidad estructural del PLA

El PLA se considera biodegradable (por ejemplo, adaptado para envases a corto plazo) y biocompatible en contacto con tejidos vivos (por ejemplo, para aplicaciones biomédicas como implantes, suturas, encapsulación de fármacos, etc.). El PLA se puede degradar por degradación abiótica (es decir, hidrólisis simple del enlace éster sin requerir la presencia de enzimas para catalizarlo). Durante el proceso de biodegradación, y sólo en un segundo paso, las enzimas degradan los oligómeros residuales hasta su mineralización final (degradación biótica) [109].

Siempre que los monómeros básicos (ácido láctico) se produzcan a partir de recursos renovables (carbohidratos) por fermentación, el PLA cumple con el creciente concepto mundial de desarrollo sostenible y se clasifica como un material respetuoso con el medio ambiente [109].

1.3.2. Síntesis

El PLA es producido a partir del ácido láctico o 2 hidroxi-propiónico, un ácido orgánico que se encuentra en la naturaleza como un compuesto quiral, que dependiendo de su origen puede ser el isómero D, el isómero L o una mezcla DL. El ácido láctico es muy común en la naturaleza. Una pista de a qué se debe su ubicuidad se obtiene comparando su fórmula molecular, $C_3H_6O_3$, con la glucosa, $C_6H_{12}O_6$; en esencia, una molécula de ácido láctico es la mitad de una molécula de glucosa. Una fuente muy común de ácido láctico es la fermentación anaerobia de los azúcares y la acción de enzimas sobre las reservas de glucosa [110-112].

La síntesis de PLA es un proceso de varios pasos que comienza con la producción de ácido láctico y termina con su polimerización. Un paso intermedio suele ser la formación de la lactida. La *Figura 1-8* muestra que la síntesis de PLA puede seguir tres rutas principales. El ácido láctico se polimeriza por condensación para producir un polímero quebradizo de bajo peso molecular que, en su mayor parte, es inutilizable, a menos que se empleen agentes de acoplamiento externos para aumentar la longitud de sus cadenas. La segunda ruta es la condensación deshidratante azeotrópica del ácido láctico. Puede producir PLA de alto peso molecular sin el uso de extensores de cadena o adyuvantes especiales. El tercer y principal proceso es la polimerización por apertura de anillo (ROP, por sus siglas en inglés) de lactida para obtener PLA de alto peso molecular. Finalmente, las unidades de ácido láctico pueden ser parte de una arquitectura macromolecular más compleja como en los copolímeros [109].

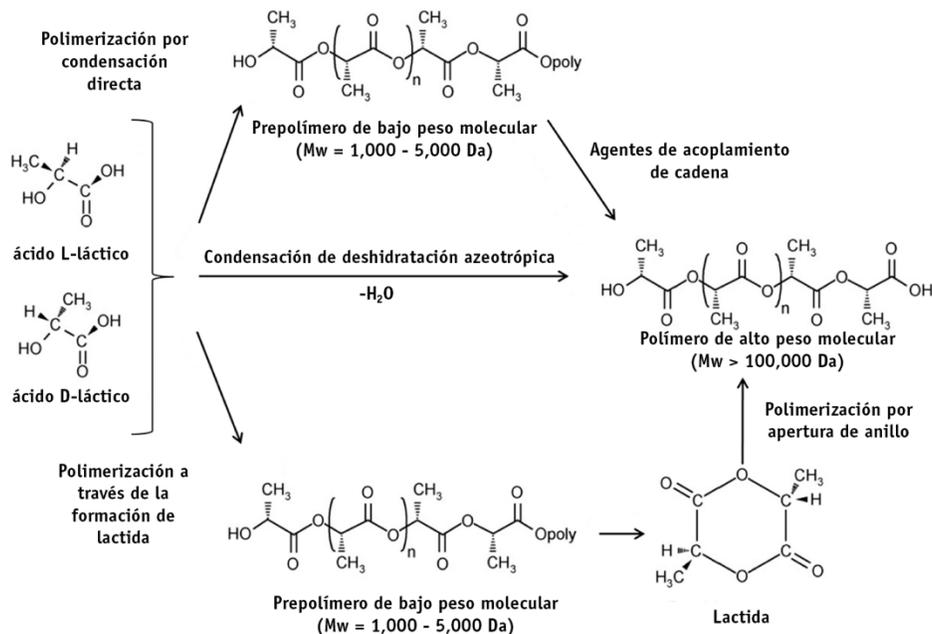


Figura 1-8 Métodos de síntesis para la obtención de PLA

1.3.3. Propiedades

1.3.3.1 Cristalinidad

Las propiedades del PLA, al igual que las de otros polímeros, dependen de sus características moleculares, así como de la presencia de estructuras ordenadas, como el espesor cristalino, la cristalinidad, el tamaño de la esferulita, la morfología y el grado de orientación de la cadena. Las propiedades físicas de la polilactida están relacionadas con la pureza enantiomérica de los estereocopolímeros de ácido láctico. Homo-PLA es una macromolécula lineal con una arquitectura molecular determinada por su composición estereoquímica. El PLA se puede producir en forma totalmente amorfa o con hasta un 40 % cristalino. Las resinas PLA que contienen más del 93 % de ácido L-láctico son semicristalinas, pero cuando contienen entre el 50 y el 93 %, son completamente amorfas. Tanto las meso- como las D-lactidas inducen giros en la arquitectura PLLA muy regular. Las imperfecciones macromoleculares son responsables de la disminución tanto de la velocidad como de la extensión de la cristalización de PLLA. En la práctica, la mayoría de los PLA están formados por copolímeros de L- y D,L-lactida, ya que los medios de reacción suelen contener algunas impurezas de meso-lactida [109].

1.3.3.2 Térmicas

La temperatura de transición vítrea (T_g) típica del PLA oscila entre 50 °C y 80 °C, mientras que su temperatura de fusión (T_m) oscila entre 130 °C y 180 °C. Por ejemplo, el PLA enantioméricamente puro es un polímero semicristalino con una T_g de 55 °C y una T_m de 180 °C. Para PLA semicristalino, la T_m es una función de los diferentes parámetros de procesamiento y la estructura inicial de PLA. T_m , además, disminuye con la presencia de unidades de meso-lactida en su estructura. La T_g del PLA también está determinada por la proporción de los diferentes tipos de lactida en su cadena macromolecular [109].

1.3.3.3 Solubilidad

Un buen solvente para PLA y para la mayoría de los copolímeros correspondientes es el cloroformo. Otros disolventes son compuestos orgánicos clorados o fluorados, dioxano, dioxolano y furano. La poli(rac-lactida) y la poli(mesolactida) son solubles en muchos otros disolventes orgánicos como acetona, piridina, lactato de etilo, tetrahidrofurano, xileno, acetato de etilo, dimetilformamida, metiletilcetona. Entre los no disolventes, los compuestos más relativos son el agua, los alcoholes (por ejemplo., metanol y etanol) y los alcanos (por ejemplo, hexano y heptano) [113].

1.3.3.4 Mecánicas

Las propiedades mecánicas de los polímeros a base de ácido láctico pueden variar en gran medida, desde plástico blando y elástico hasta materiales rígidos y de alta resistencia.

Se prefiere el PLA semicristalino al polímero amorfo cuando se desean propiedades mecánicas más altas. El PLA semicristalino tiene un módulo de tensión aproximado de 3 GPa, una resistencia a la tensión de 50-70 MPa, un módulo de flexión de 5 GPa, una resistencia a la flexión de 100 MPa y un alargamiento a la rotura de alrededor del 4 %. La masa molar del polímero, así como el grado de cristalinidad tienen una influencia significativa en las propiedades mecánicas [113]. La *Tabla 1-4* muestra el resumen de la información relacionada con las características mecánicas del PLA.

Tabla 1-4 Características mecánicas de la poli(L-lactida) con diferentes pesos moleculares (M_w) [114, 115].

Característica mecánica	L-PLA	L-PLA recocido	D,L-PLA
	($M_w=66.000$)	($M_w=66.000$)	($M_w=114.000$)
Resistencia a la tensión (MPa)	59	66	44
Alargamiento a la rotura (%)	7.0	4.0	5.4
Módulo elástico (MPa)	3750	4150	3900
Límite elástico (MPa)	70	70	53
Resistencia a la flexión (MPa)	106	119	88
Impacto izod sin muescas ($J m^{-1}$)	195	350	150
Impacto izod con muescas ($J m^{-1}$)	26	66	18
Dureza Rockwell	88	88	76
Temperatura de deflexión de calor ($^{\circ}C$)	55	61	50
Penetración Vicat ($^{\circ}C$)	59	165	52

1.3.3.5 Permeabilidad

El PLA es hidrofóbico y dado que encuentra muchas aplicaciones en el envasado de alimentos, sus propiedades de barrera (principalmente frente al dióxido de carbono, el oxígeno y el vapor de agua) se han investigado ampliamente [114].

En las películas de PLA, los valores de permeabilidad al vapor de agua (PVA) (desde 1×10^{-14} a 4×10^{-14} $kg \cdot m/s \cdot m \cdot Pa$), son bajos en comparación con las películas de almidón, pero la permeabilidad al oxígeno es muy alta (2.4×10^{-15} $kg \cdot m/s \cdot m \cdot Pa$) [3].

Ya que la difusión tiene lugar a través de las regiones amorfas de un polímero, un aumento en el grado de cristalización inevitablemente dará como resultado una disminución de la permeabilidad [109].

1.3.4. Aplicaciones

En la actualidad, los materiales basados en PLA se referencian principalmente en tres mercados diferentes, el biomédico, el textil y el de embalaje (principalmente alimentario, es decir, aplicaciones a corto plazo) [116]. Los polímeros a base de polilactida están disponibles para liberación controlada de medicamentos, compuestos implantables, piezas de fijación ósea, empaques y revestimientos de papel, sistemas de liberación sostenida para pesticidas y fertilizantes y bolsas de composta [117].

1.3.4.1 Aplicaciones biomédicas

El PLA ha sido ampliamente estudiado para su uso en aplicaciones médicas debido a su biorreabsorción y propiedades biocompatibles en el cuerpo humano. Los principales ejemplos informados sobre productos médicos o biomédicos son dispositivos de fijación de fracturas como tornillos, suturas, sistemas de liberación y placas de microtitulación [116].

Aunque las fibras de PLA se utilizan en diferentes aplicaciones textiles como, por ejemplo, textiles no tejidos para ropa, lograron su primer éxito comercial como suturas reabsorbibles. Las micro y nanopartículas son una categoría importante de sistemas de liberación utilizados en medicina, y el uso de PLA es interesante debido a su degradabilidad hidrolítica y baja toxicidad. Se ha descubierto que los andamios de PLA porosos son matrices de reconstrucción potenciales para tejidos y órganos dañados [113].

1.3.4.2 Aplicaciones de embalaje

Los envases de PLA disponibles comercialmente pueden proporcionar mejores propiedades mecánicas que el poliestireno y tener propiedades más o menos comparables a las del PET. Los estudios de mercado muestran que el PLA es un material económicamente viable para el envasado. Con su consumo actual, es en la actualidad el mercado más importante en volumen de envases biodegradables [114, 116].

EL PLA se puede utilizar como recipientes o películas de frutas, verduras y galletas, vasos ede yogur, bandejas, tazones para comida rápida y un plato para comida caliente. Aunque en la aplicación de envasado de alimentos, el PLA es apropiado para productos frescos y aquellos cuya calidad no se ve afectada por la permeabilidad al oxígeno del PLA [118, 119].

El PLA mezclado con un compuesto de éster de almidón biodegradable puede incluso fabricar materiales de almidón biodegradables termoplásticos resistentes a los impactos. Dichos materiales son muy deseables en la industria del embalaje [120].

1.4. PELÍCULAS A BASE DE ALMIDÓN-POLI(ÁCIDO LÁCTICO)

Para remediar las desventajas descritas anteriormente tanto del almidón como del PLA y para reducir el costo de los productos terminados, se han ideado algunas alternativas. Dado que ambos polímeros exhiben propiedades mecánicas y de barrera opuestas, su combinación podría conducir a películas con propiedades funcionales mejoradas. Sin embargo, dado que el almidón es altamente hidrofílico y el PLA es hidrofóbico, son termodinámicamente inmiscibles. El mayor problema con la mezcla de ambos polímeros se basa en la separación de fases [3]. Para mejorar su compatibilidad, se puede modificar el almidón [121] o el PLA [122] (por ejemplo, con tratamiento con plasma) para modular su hidrofobicidad. No obstante, la estrategia más investigada es el uso de mezclas de almidón-PLA. Más recientemente, se han estudiado películas bicapa de almidón PLA para mejorar las propiedades funcionales de los materiales de envasado de almidón-PLA.

1.4.1. Películas por mezclado

Se han realizado varios estudios sobre la combinación de ambos materiales mezclándolos y añadiendo diferentes compuestos. La *Tabla 1-5* resume algunos de los estudios más recientes sobre las mezclas de almidón-PLA, con o sin compatibilizadores, que se incorporan para mejorar las interacciones interfaciales entre los dos polímeros y la *Tabla 1-6* presenta las propiedades de tensión de las mezclas (valores de resistencia a la tensión y elongación a la rotura).

Varios autores agregaron diisocianato de metilendifenilo (MDI) a la mezcla de almidón-PLA para mejorar la compatibilidad de los dos polímeros [123-125]. Todos encontraron que este compuesto actuaba como un agente de acoplamiento, mejorando la interacción interfacial entre los dos materiales, mejorando así las propiedades mecánicas de las mezclas. El MDI es una molécula pequeña, compuesta por grupos isocianato, que son altamente reactivos con los grupos hidroxilo y carboxilo para formar enlaces de uretano, por lo que es un compatibilizador eficaz para estos dos materiales inmiscibles. Sin embargo, el MDI todavía está registrado como una sustancia nociva [4] y no puede usarse para aplicaciones de envasado de alimentos.

También se han llevado a cabo varios estudios utilizando anhídrido maleico (MA), injertado en PLA [126, 127] y/o almidón [128], para mejorar la adhesión interfacial entre las fases del polímero. Se observó que el MA tenía un efecto plastificante y mejoraba la compatibilidad entre almidón y PLA. La introducción de un enlace éster hidrofóbico en las cadenas de almidón aumentó la compatibilidad interfacial del polímero y condujo a un aumento en la resistencia al agua y las propiedades de tensión del almidón-PLA.

Tabla 1-5 Ejemplos de mezclas de almidón-PLA con o sin incorporación de un compatibilizador [123, 126, 129, 130].

Almidón	PLA	Glicerol (% p/p almidón)	Relación Almidón- PLA	Compatibilizador	Contenido de compatibilizador	Procesamiento
Trigo	120 kDa	-	45-55	Diisocianato de metileno difenilo (MDI)	0.05 % p/p	Extrusión Moldeo por compresión
Papa	Contenido D 1.1-1.7 %	De 20 a 40	60-40	Montmorillonita de sodio (NaMMT)	0.5-1.0 ppc (almidón seco)	Mezclado en fundido Moldeo por compresión
Trigo	2002D® contenido D	De 30	27-83	a) Anhídrido maleico (MA)	a) 2 % p/p	Extrusión
Guisante	4%	a 39	43-47	b) 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)-hexano	b) 0.1-0.25-0.5 % p/p	Moldeo por compresión
Arroz	235 kDa		60-40			
Yuca	2002D® contenido D 4% 235 kDa	-	10-90 30-70 50-50	Agentes de acoplamiento de trimetoxisilano: - 3-glicidoxipropil trimetoxi silano (GP) - 3-aminopropil trimetoxi silano (AP) - 3-cloropropil trimetoxi silano (CP)	De 1 a 100 % (% p/p almidón)	Extrusión Moldeo por soplado

Tabla 1-6 Propiedades de tracción de mezclas de PLA-almidón y películas bicapa reportadas por diferentes autores. TS = Resistencia a la tracción (MPa) y ϵ = Alargamiento a la rotura (%) [123, 128-132].

Relación Almidón-PLA	Compatibilizador	Contenido de compatibilizador	TS (MPa)		ϵ (%)	
			Sin	Con	Sin	Con
70-0	-	-	6.7	-	52.0	-
45-55	MDI	0.05 % p/p	31.5	54.3	2.7	4.2
60-40	NaMMT	0.5 ppc	5.6	7.3	4.3	6.7
10-90	GP	-		19.6		1.4
	AP	-	23.9	21.6	2.0	1.3
	CP	-		39.4		2.5
20-80	-	-	19.0	-	12.0	-
40-60	MA	1 % p/p almidón	20.0	30.0	9.0	14.0

Le Bolay, *et al.* [132] investigaron la molienda conjunta de almidón-PLA en un molino de bolas giratorias sin agregar ningún compatibilizador o plastificante. El comportamiento hidrofílico de la mezcla disminuyó, ya que se pudo mejorar la interfase entre la matriz y el relleno. Se mejoraron las propiedades mecánicas de las mezclas, mostrando una mayor ductilidad.

Aunque los resultados relevantes mostraron que la mezcla de almidón-PLA parece ser un buen método alternativo para mejorar las propiedades de la película pura de PLA o película pura de almidón, esto requiere la participación de procesos reactivos que, a su vez, podrían generar residuos de reactivos en las películas que deben ser probados en cuanto a su seguridad alimentaria.

1.4.2. Películas multicapa

Se han estudiado algunas estrategias de películas multicapa con el objetivo de optimizar las propiedades funcionales de los materiales de envasado biodegradables y la conservación de alimentos [5-7]. La *Tabla 1-7* muestra algunos trabajos realizados con almidón y PLA ensamblados como películas bicapa.

Sanyang, *et al.* [91] desarrollaron películas bicapa a partir de almidón de palma de azúcar (SPS) y PLA. Informaron que la adición de la capa PLA a la película SPS aumentó la resistencia a la tensión, redujo el alargamiento a la rotura y redujo la permeabilidad al vapor de agua en comparación con una película SPS de una sola capa. Sin embargo, pudieron observar una mala adherencia interfacial entre la capa de SPS y la superficie de la capa de PLA.

Por otro lado, Zhou, *et al.* [133] diseñaron películas de PLA y almidón de guisante (PS) con una estructura bicapa. Informaron que la incorporación de una capa de PLA en la capa de PS aumentó la resistencia al agua y la resistencia a la tensión en comparación con una película monocapa de PS. Reportaron una adhesión interfacial débil entre las capas de PS y PLA.

Muller, *et al.* [131] obtuvieron muy buena adhesión entre las capas de PLA y almidón de yuca, atribuido a la inclusión de cinamaldehído en la capa de PLA. Las películas bicapa obtenidas mostraron una gran mejora en las propiedades de barrera al vapor de agua y a la tensión, mantuvieron una permeabilidad al oxígeno tan baja como la de las películas puras de almidón.

La estrategia multicapa se utiliza a menudo en la industria del envasado, lo que garantiza una conservación de los alimentos a más largo plazo que una estructura monocapa. Desde este punto de vista, las películas multicapa a base de almidón y PLA ofrecen una alternativa útil para el envasado de alimentos, aprovechando las propiedades barrera complementarias de ambos materiales, y dotando a las películas de la alta resistencia mecánica del PLA [3].

Tabla 1-7 Estudios recientes sobre películas bicapa a base de almidón y PLA [91, 131, 133].

Polímeros	Otros componentes (Contenido)	Relación de polímeros	Procesamiento	Disolvente para fundición (Contenido de polímero)
1. Almidón de yuca (CS) 2. PLA	1. CS: Glicerol (25 %) 2. PLA: Cinamaldehído (25 %)	CS-PLA 70-30	1. Moldeo por compresión 2. Moldeo por fundición	PLA: Acetato de etilo (10 % p/p)
1. Almidón de palma de azúcar (SPS) 2. PLA	SPS: Glicerol (30 %)	SPS-PLA 50-50 60-40 70-30 80-20	Moldeo por fundición/Revestimiento	1. SPS: Agua destilada (8 % p/p) 2. PLA: Cloroformo (10 % p/p)
1. Almidón de guisante (PS) 2. PLA	PS: Mezcla de sorbitol y glicerol (25 %)	PS/PLA 100/0 85/15 75/25 65/35 50/50 0/100	Moldeo por fundición	1. PS: Agua destilada (12.5 % p/p) 2. PLA: Cloruro de metileno (10 % p/p)

En contraste con la elaboración de mezclas de almidón-PLA utilizando sustancias compatibilizantes, la estrategia de las películas bi o multicapa no requiere de esfuerzos tan grandes para mejorar las propiedades interfaciales de los polímeros ya que solo hay contacto en la interfaz de la capa. En términos de propiedades de barrera, un ensamblaje multicapa presenta más ventajas, ya que la capacidad de barrera complementaria de cada polímero puede producir un material compuesto con una resistencia extremadamente alta al transporte de masa de moléculas polares (agua) y no polares (gases), resultando en un material de empaque muy efectivo. No obstante, debe asegurarse desde el punto de vista mecánico la buena adherencia interfacial de los materiales donde hay contacto entre las capas. Este aspecto podría mejorarse mediante el uso de materiales adhesivos adecuados, pero son necesarios estudios sobre su migración, especialmente para aplicaciones alimentarias, donde la seguridad alimentaria puede verse comprometida [3].

1.5. MOLÉCULAS ANFIFÍLICAS

1.5.1. Información general

El término anfifílico hace referencia a una estructura molecular que se compone de al menos una parte liofílica (grupo polar) y una liofóbica (cadena no polar) [134]. Debido a que el agua es uno de los solventes más utilizados, generalmente se refiere como moléculas anfifílicas o anfipáticas a aquellas moléculas compuestas de una parte hidrofílica y una parte hidrofóbica (o lipofílica). Las moléculas anfifílicas poseen una estructura muy característica, la cual se constituye por dos porciones completamente diferentes, la primera, llamada “cabeza polar” (parte de la molécula con carácter hidrofílico), la cual puede ser iónica o no iónica y la segunda, que es una larga cadena de hidrocarburos, llamada “cola hidrofóbica” (porción de la molécula con carácter hidrofóbico). Estas dos partes se encuentran unidas entre sí mediante un enlace covalente [135]. La *Figura 1-9* muestra el esquema representativo de una molécula anfifílica.

Las moléculas anfifílicas tienden a emigrar hacia la superficie o hacia las interfases (agua-aire, por ejemplo) razón por la cual se les conoce también como surfactantes. Al ubicarse en las interfases, las moléculas anfifílicas modifican algunas propiedades de la frontera como la tensión superficial, de aquí que también reciben el nombre de tensoactivos [136].

Cuando una molécula con una estructura anfifílica es disuelta en un solvente, el grupo liofóbico distorsiona la estructura del solvente, aumentando la energía libre en el sistema. Cuando esto ocurre, el sistema responde de manera tal que minimiza el contacto entre el grupo liofóbico y el solvente [137].

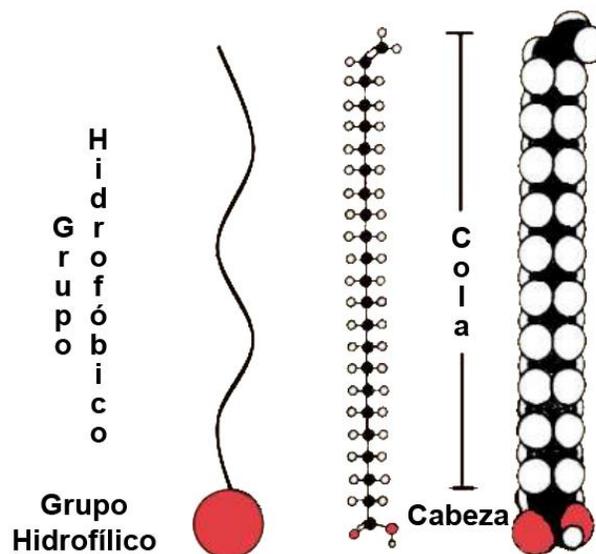


Figura 1-9 Esquema de la estructura general de las moléculas anfifílicas, en el que se muestra las regiones denominadas como cabeza hidrofílica y cola hidrofóbica

En el caso de un sistema acuoso, el grupo hidrofóbico distorsiona la estructura del agua rompiendo los puentes de hidrogeno entre las moléculas de agua y estructurando dichas moléculas en la vecindad del grupo hidrofílico. Como resultado de esta distorsión, algunas de las moléculas del surfactante son expulsadas hacia las interfases del sistema con sus grupos hidrofóbicos orientados de manera que se minimice el contacto con las moléculas de agua. De esta manera, la superficie del agua se ve recubierta por una capa de moléculas surfactantes con sus grupos hidrofóbicos orientados predominantemente hacia el aire [137].

Los grupos hidrofóbicos pueden ser cadenas cortas de hidrocarburos, fluorocarbonos o siloxanos con tamaño suficiente para producir las características necesarias de solubilidad, una vez que sea unida con el grupo hidrofílico apropiado [134]. Por su parte, el grupo hidrofílico puede ser iónico o altamente polar.

Las moléculas anfílicas son de gran importancia biológica ya que constituyen la base de las bicapas lipídicas a partir de las cuales se forman las membranas que rodean a las células y a los organelos de las mismas. Además de lo anterior, este tipo de moléculas puede tener una amplia gama de aplicaciones tecnológicas ya que son capaces de modificar propiedades interfaciales y aumentar la compatibilidad entre dos fases.

Como ejemplo de moléculas anfílicas se pueden mencionar a los ácidos grasos, el carácter apolar de la cadena hidrocarbonada predomina sobre el carácter polar del carboxilo (*Figura 1-10*). Por ello, a partir del ácido graso de 6 carbonos ya no son solubles en agua y en cambio son perfectamente solubles en cloroformo, benceno, alcohol, etc. Al neutralizar el carboxilo con un álcali se forman los jabones, perfectamente solubles en agua. Un ejemplo sencillo de biomolécula anfílica que tiende a formar micelas es la sal sódica del ácido oleico. Esta molécula posee un solo grupo carboxilo que es polar y tiende por ello a hidratarse con facilidad, y una larga cola hidrocarbonada, que es no polar e intrínsecamente insoluble en el agua. Otro ejemplo son los fosfolípidos, compuestos por dos ácidos grasos, los extremos hidrofobos; y un ácido fosfórico y un aminoalcohol (el extremo hidrófilo) [138].

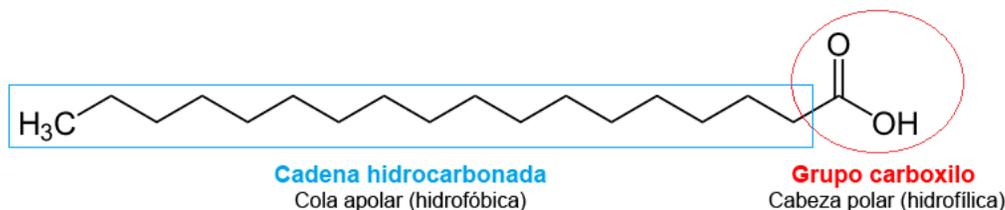


Figura 1-10 Un ácido graso es una biomolécula de naturaleza lipídica formada por una larga cadena hidrocarbonada lineal, de diferente longitud o número de átomos de carbono, en cuyo extremo hay un grupo carboxilo

1.5.2. Clasificación

Las propiedades que presenta cada tensoactivo están determinadas por la naturaleza y las características de ambas partes. En efecto, según la naturaleza de la “cabeza” hidrofílica pueden distinguirse cuatro tipos diferentes de tensoactivos: aniónicos, catiónicos, anfóteros o zwitteriónicos y no iónicos (*Figura 1-11*). Todos ellos se comportan de manera diferente en solución acuosa: liberando carga negativa o positiva según sean aniónicos o catiónicos, respectivamente; mientras que los anfóteros o zwitteriónicos dependen de las condiciones del medio (pH) para liberar un tipo u otro de carga y los no iónicos no liberan carga en solución [139].

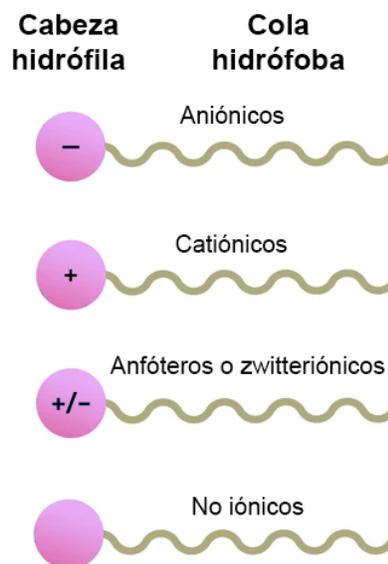


Figura 1-11 Clasificación de los tensoactivos dependiendo del grupo polar

Otra manera de clasificar los tensoactivos es a través de las características fisicoquímicas que presentan. Entre ellas, el balance hidrofílico-lipofílico (HLB) es de las más comunes. El HLB es un concepto semiempírico que describe la afinidad relativa (y la solubilidad) entre las fases acuosa y oleosa que exhibe el tensoactivo de acuerdo a su estructura química. En efecto, un tensoactivo con HLB bajo (normalmente < 9) es predominantemente hidrofóbico, se disuelve preferencialmente en aceite, estabiliza emulsiones agua/aceite y forma micelas reversas en aceite; mientras que un tensoactivo con HLB alto (> 11) es predominantemente hidrofílico, se disuelve preferencialmente en agua, estabiliza emulsiones aceite/agua y forma micelas en agua [139-141].

1.6. OLEORRESINA *CAPSICUM*

1.6.1. Información general

Los chiles, ajíes o pimientos, son nombres utilizados coloquialmente para referirse a las especies del género *Capsicum*, pertenecientes a la familia de las solanáceas. Está integrado por 30 especies de chile, de las cuales 5 han sido domesticadas (*C. annuum* L., *C. chinense* Jacq., *C. frutescens* L., *C. baccatum* L. y *C. pubescens*) y distribuidas en todo el mundo, destacando el *C. annuum* como la de mayor superficie cultivada y producción por hectárea [142]. El fruto es una baya cuya forma puede variar entre cúbica, cónica o esférica; su interior es hueco y dividido en cuatro compartimentos, las semillas se alojan en los tabiques y cerca al tallo [143].

La oleorresina *Capsicum* (OC) es el concentrado que contiene los principios activos del fruto fresco, maduro o seco de *Capsicum* [9, 144]. Es un aceite viscoso de color marrón rojizo intenso, con aroma típico al chile, contiene una mezcla compleja de aceites esenciales, ceras, materiales coloreados, ácidos de resinas y sus ésteres, proteínas, aminoácidos, terpenos, productos de oxidación o polimerización de tales terpenos [9] y compuestos bioactivos, como fenoles, flavonoides, carotenoides y capsaicinoides, siendo estos últimos los compuestos representativos ya que aportan la pungencia o sensación de ardor característica [145]. Su alto contenido en carotenoides es la razón de los colores rojo (capsantina y capsorubina) y amarillo (violoxantina, β -caroteno, β -cryptoxantina) [143].

La OC está catalogada como una sustancia generalmente reconocida como segura (GRAS, por sus siglas en inglés) por la Administración de Drogas y Alimentos (FDA) de los Estados Unidos [15]. Es altamente empleada en la industria alimentaria ya sea para aportar pungencia controlada a los alimentos procesados o como colorante natural [143]. Existen registros que sugieren que presenta actividades farmacológicas pleiotrópicas, como funciones analgésicas, antiobesidad, antipruriginosas, antiinflamatorias, antiapoptóticas, anticancerígenas, y neuroprotectoras [10, 142]. También se ha reportado que presenta propiedades antioxidantes [16] y antibacterianas [17].



Figura 1-12 La oleorresina *Capsicum* es una sustancia líquida que presenta propiedades ligeramente viscosas, su color es rojo intenso y aroma típico del chile

1.6.2. Extracción

Las oleorresinas de Chile son obtenidas por métodos convencionales de extracción con solventes orgánicos, principalmente por el método Soxhlet. El procesamiento de la materia prima para obtener la oleorresina consta de tres etapas: deshidratación, molienda y extracción de la fracción lipofílica con el disolvente. Acetona, diclorometano, acetato de etilo, etanol, metanol, y hexano son disolventes empleados en la etapa de extracción, siendo el último el más empleado actualmente por la industria alimentaria [146].

Posteriormente, el disolvente se elimina desde el producto en dos etapas; una primera se consigue mediante concentración del extracto en evaporadores de tubos verticales bajo vacío para reducir la temperatura del proceso. En esta primera etapa se deja de 1-4 % del disolvente. Un segundo paso se realiza para llegar a los requisitos legales respecto a los límites máximos de disolvente residual en la oleorresina final, mediante el calentamiento indirecto del extracto [146].

1.6.3. Composición

La oleorresina *Capsicum* es una mezcla de muchos compuestos. Posee variedad de metabolitos activos, los cuales aportan sabores y colores característicos. Los compuestos fenólicos, actúan como compuestos antioxidantes protegiendo a las células contra el daño oxidativo, algunos de ellos son el ácido gálico, ácido ferúlico y ácido clorogénico. También contienen flavonoides que son compuestos que protegen a las células de los radicales libres. Por otra parte, presentan pigmentos que confieren color al fruto como los carotenoides, α -carotenos, β -carotenos y capsantinas, los cuales dan la coloración roja o naranja (estado de madurez total), mientras que las clorofilas y xantofilas brindan una coloración verde (estado inmaduro). Las diferencias en el contenido de estos compuestos, se relacionan con la etapa de maduración, métodos de extracción, genotipo y medio ambiente, así como de la variedad de frutos que contiene cada especie. Además, la OC presenta compuestos llamados capsaicinoides, los cuales son amidas formadas por la unión de la vainillilamina con un ácido graso, causantes de la sensación de ardor y pungencia que se siente después de consumir los frutos de *Capsicum*. [142].

Existen más de veinte capsaicinoides (presentados en la *Figura 1-13*) identificados de especies de *Capsicum*. Todos los capsaicinoides tienen una estructura similar, variando solo por la longitud de la cadena lateral alifática y el grado de saturación (presencia o ausencia de dobles enlaces) en la región de la cadena lateral alquílica [10].

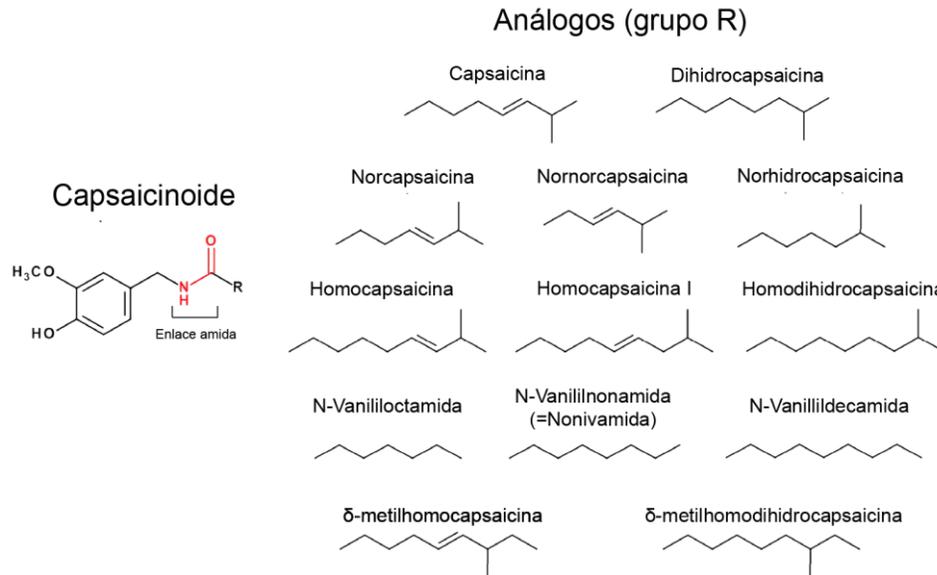
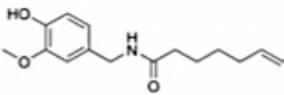
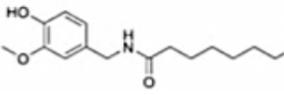
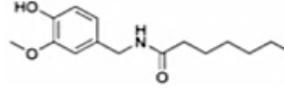
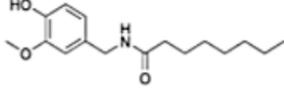
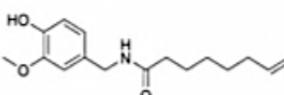


Figura 1-13 Estructura química general del capsaicinoide

La capsaicina y la dihidrocapsaicina representan de 80 a 90 % del contenido total de capsaicinoides en los *Capsicum*, entre otros capsaicinoides menores se encuentran la nordihidrocapsaicina, la homocapsaicina y la homodihidrocapsaicina [10, 147]. En la *Tabla 1-8* se indican los capsaicinoides más importantes presentes en oleoresina *Capsicum*.

Tabla 1-8 Principales capsaicinoides encontrados en *Capsicum*.

Nombre	Cantidad relativa (%)	Estructura	Peso molecular (g/mol)
Capsaicina (CAP)	69		305.2
Dihidrocapsaicina (DHC)	22		307.2
Nordihidrocapsaicina (NDHC)	7		293.2
Homodihidrocapsaicina (HDHC)	1		321.2
Homocapsaicina (HC)	1		319.2

1.6.3.1 Capsaicina

La capsaicina (8-metil-*N*-vanillil-*trans*-6-nonenamida) es un alcaloide lipofílico altamente volátil, sólido a temperatura ambiente. En estado puro es un compuesto cristalino, ceroso, hidrofóbico, inodoro e incoloro. Es poco soluble en agua, fácilmente soluble en álcalis, éter etílico, etanol, acetona, metanol, tetracloruro de carbono, benceno y álcalis calientes, pero insoluble en agua fría. Presenta un peso molecular de 305.4 kDa, punto de fusión de 62 a 65 °C y un punto de ebullición de 210 a 220 °C [10, 14, 147].

La molécula de la capsaicina es anfifílica, pertenece a un grupo de sustancias químicas conocidas como vaniloides. Estructuralmente consta de un grupo de cabeza de vainillilo (metilcatecol) (región A) y una cola alifática (hidrofóbica: región C) unidos por un enlace amida central (región B) [10] como se muestra en la *Figura 1-14*.

Presenta propiedades antioxidantes y antibacterianas, inhibe el crecimiento de diferentes microorganismos patógenos, principalmente bacterias (*L. monocytogenes*, *S. aureus*, *S. typhimurium* y *E. coli*) y hongos (*Penicillium spp*) [17].

La capsaicina es una molécula intrigante para su uso como antioxidante porque incorpora la estructura fenólica que se encuentra en el antioxidante sintético butilhidroxitolueno (BHT) ampliamente utilizado. Contiene un grupo amida que se ha asociado con la actividad antioxidante y es el sitio más probable para el ataque de radicales libres a nivel molecular, según estudios de modelado. Además, el grupo amida de la capsaicina está involucrado en las reacciones de oxidación térmica de la misma [148].

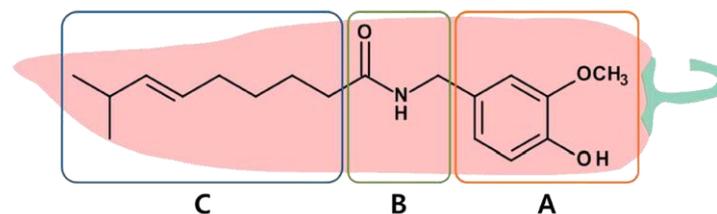


Figura 1-14 Estructura química de la capsaicina

HIPÓTESIS

La incorporación de oleorresina *Capsicum* en una película bicapa almidón-poli(ácido láctico) (PLA) favorecerá la adhesión entre capas y le otorgará a la película propiedades antioxidantes.

OBJETIVOS

GENERAL

Estudiar el efecto de la incorporación de la oleorresina *Capsicum* (OC) como agente interfacial y antioxidante en películas bicapa almidón-poli(ácido láctico) (PLA), para evaluar su potencial aplicación en el envasado activo de alimentos.

ESPECÍFICOS

- Caracterizar la OC mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y espectrofotometría (UV-Vis y FTIR).
- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas (FTIR y espesor), térmicas (TGA y DSC), ópticas (opacidad), de barrera (permeabilidad al vapor de agua), morfológicas (SEM) y mecánicas (ensayo de tensión) de las películas monocapa y bicapa.
- Determinar fuerza de adherencia (ensayo de pelado en T) de las películas bicapa.
- Determinar la actividad antioxidante de las películas bicapa.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. MATERIALES

2.1.1. Almidón de maíz

Polvo blanco, inodoro, suministrado por la empresa Droguería Cosmopolita (*Ciudad de México, México*), con un contenido de amilosa del 27.33% y amilopectina del 72.33%, así como una humedad del 10% [149].

2.1.2. Glicerol

Líquido incoloro de viscosidad media utilizado como agente plastificante del almidón de maíz, suministrado en grado comercial por la empresa Fabrica de Jabón La Corona (*Estado de México, México*).

2.1.3. Poli(ácido láctico) (PLA)

Resina termoplástica semicristalina en forma de pellets suministrada por la empresa NatureWorks LLC (*Minnetonka, Minnesota, EE. UU.*) bajo la referencia PLA-2002D. Densidad (ρ) de 1.256 g/cm³, índice de fluidez (MFR) de 3.4 g/10 min, porcentaje de cristalinidad (χ_c) del 15% y temperatura de fusión (T_m) de 149 °C.

2.1.4. Cloroformo

Disolvente orgánico clorado, volátil, claro e incoloro, proporcionado en grado reactivo por la empresa PQM Fermont (*Nuevo León, México*).

2.1.5. Polietilenglicol (PEG 4000)

Sólido ceroso utilizado como agente plastificante del PLA, suministrado en grado comercial por la empresa Droguería Cosmopolita (*Ciudad de México, México*). Peso molecular de 3500–4500 g/mol.

2.1.6. Oleorresina *Capsicum* (OC)

Líquido oleoso obtenido de la especie de chile Yahuahualica (*Capsicum annum* L.) mediante extracción por el método Soxhlet, empleando etanol como solvente orgánico.

2.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.2.1. Película de almidón con y sin oleorresina *Capsicum*

Se elaboraron películas monocapa de almidón con y sin oleorresina *Capsicum* mediante el procedimiento de moldeo en solución (casting), siguiendo una metodología basada en un informe previo de Sanyang, *et al.* [91], con algunas modificaciones. El almidón de maíz se colocó en un horno de secado (*FE-291AD, Felisa, México*) a 50 °C durante 24 h para la eliminación de humedad. Inicialmente, se disolvieron 5 g de almidón en 125 ml de agua destilada para lograr una dispersión acuosa al 4 % p/v. La dispersión se calentó y se mantuvo en agitación constante en una placa de calentamiento con agitación magnética (*PC-351, Corning, E.U.A.*) durante 20 min hasta alcanzar 80 °C, resultando una solución transparente y viscosa (almidón gelatinizado). Se prepararon dos soluciones de OC, utilizando para cada una 0.1 y 0.2 g de OC, representando el 2 % y 4 % en peso con relación al almidón, respectivamente; a cada solución se le añadió 1.5 g de glicerol como disolvente, significando el 30 % en peso con relación al almidón. Estas soluciones previamente preparadas se añadieron al almidón gelatinizado (para obtener una mezcla con 2 o 4 % de OC, respectivamente) y se mantuvo la agitación y la temperatura a 80 °C durante 20 min. Posteriormente, la mezcla se colocó en una cámara de vacío para eliminar las burbujas de aire. Se utilizaron moldes cuadrados de teflón de 11 cm por lado y 1 cm de profundidad (*Figura 2-1*) para el moldeo de las películas, en cada molde se vertieron 60 g de la mezcla. Las películas recién coladas se secaron en un horno (*ADP300C, Yamato Scientific Co., E.U.A.*) a 80 °C durante 20 h. Después del proceso de secado, los moldes con las películas secas se retiraron del horno y se dejaron en enfriamiento a temperatura ambiente (25 °C). Además de las películas de almidón con 2 % (PAOC-2) y 4% (PAOC-4) de OC, se elaboró una tercera película sin OC (solo glicerol), como muestra control (PAOC-0). La composición de cada formulación se describe en la *Tabla 2-1*.



Figura 2-1 Moldes de teflón utilizados en la elaboración de las películas

Tabla 2-1 Formulación de las diferentes películas de almidón con y sin OC.

Película	Componente			
	Agua destilada (ml)	Almidón (g)	Glicerol (g)	OC (g)
PAOC-0	125	5	1.5	0
PAOC-2	125	5	1.5	0.1
PAOC-4	125	5	1.5	0.2

2.2.2. Película bicapa almidón-PLA

Las películas bicapa almidón-PLA se formaron vertiendo la solución de PLA sobre los moldes de teflón que contenían la capa seca de almidón. El PLA se disolvió en cloroformo (10 % en peso) a temperatura ambiente utilizando agitación magnética constante. En la solución se utilizó también polietilenglicol (5 % en peso con respecto al PLA) como plastificante del PLA. Posteriormente, se vertieron 15 g de la solución de PLA sobre las películas secas de almidón (con y sin OC) contenidas en los moldes y se dejaron secar a temperatura ambiente. Finalmente, las películas bicapa almidón-PLA con 0 % (PBOC-0), 2 % (PBOC-2) y 4 % (PBOC-4) de OC (*Figura 2-2*), se despegaron de los moldes y se almacenaron en un desecador a 25 °C bajo una HR del 50 % utilizando nitrato de magnesio hexahidratado ($Mg[NO_3]_2 \cdot 6H_2O$). Las películas bicapa obtenidas se mantuvieron en estas condiciones para su posterior análisis de caracterización.

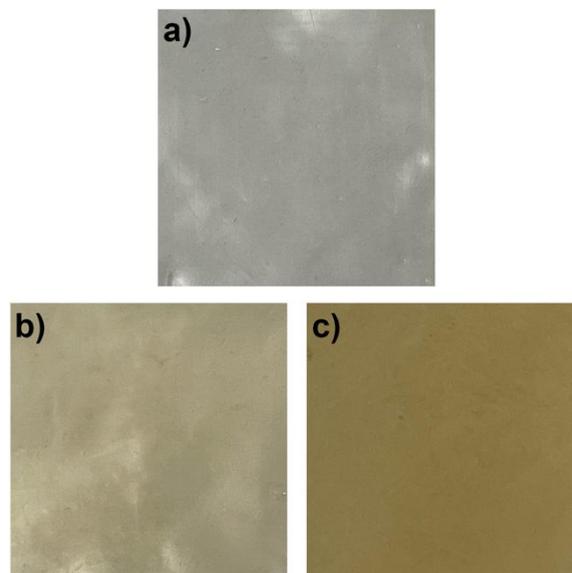


Figura 2-2 Películas bicapa almidón-PLA obtenidas mediante moldeo en solución (casting), con **a)** 0 % de OC (PBOC-0), **b)** 2 % de OC (PBOC-2) y **c)** 4 % de OC (PBOC-4)

2.3. CARACTERIZACIÓN DE LA OLEORRESINA Y LAS PELÍCULAS

2.3.1. Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

La detección de los componentes de la OC se realizó utilizando un cromatógrafo líquido de alta resolución (*Ultimate 3000, Thermo Scientific, E.U.A.*). Se preparó una solución de 10 μL de OC disuelta en 25 mL de acetonitrilo grado HPLC, filtrado con filtros de nylon con tamaño de poro de 0.45 μm . Se utilizó una columna ZORBAX Eclipse XDB-C18 y acetonitrilo como fase móvil, un caudal de 0.5 ml/minuto, un volumen de inyección manual de 50 μl y una longitud de onda de detección de 280 nm. Se registró el tiempo de retención y el área bajo la curva de cada muestra. El análisis se realizó por duplicado.

2.3.2. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

Los espectros de absorción de la OC se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro UV-Vis (*Cary 60 UV-Vis, Agilent Technologies, E.U.A.*) empleando un intervalo de longitud de onda entre 800 y 250 nm. Se tomó una alícuota de 30 μL de la OC y se disolvió en 60 mL de etanol absoluto (filtrado con papel Whatman No. 2). La absorbancia se midió a una longitud de onda de 280 nm usando una cubeta de cuarzo de 1 cm.

2.3.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Las caracterizaciones espectroscópicas de infrarrojo por transformada de Fourier de la OC y las películas se realizaron utilizando un espectrómetro de infrarrojos (*Nicolet 8700, Thermo Scientific, E.U.A.*) en modo de reflectancia total atenuada (ATR), con un rango de longitud de onda entre 4000 y 650 cm^{-1} . El análisis se realizó a 100 escaneos y una resolución de 4 cm^{-1} .

2.3.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico de las películas monocapa y bicapa se realizó en un analizador termogravimétrico (*TGA 8000, Perkin Elmer, E.U.A.*) bajo un flujo de nitrógeno seco de 20 ml/min. Durante el análisis, la charola de aluminio se calentó de 50 a 450 $^{\circ}\text{C}$, con una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Esta prueba se realizó por triplicado.

2.3.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las propiedades térmicas de las películas monocapa y bicapa se determinaron mediante un calorímetro diferencial de barrido (*DSC-6, Perkin Elmer Inc., E.U.A.*). En una charola de aluminio se colocó la muestra entre 5-10 mg. La charola se calentó de 40 a 180 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

2.3.6. Caracterización óptica (Opacidad)

La transmitancia UV-Vis de cada película se determinó utilizando un espectrofotómetro (*Cary 60 UV-Vis, Agilent Technologies, E.U.A.*). En una cubeta de cuarzo se colocó una pieza rectangular (1 cm x 4 cm) de cada muestra para medir la transmisión de luz entre 250 y 800 nm. La opacidad se determinó midiendo la absorbancia a 600 nm y los resultados se expresaron como una relación entre la absorbancia y el espesor de la película (mm), utilizando la Ecuación 1:

$$\text{Opacidad} \left(\frac{A}{\text{mm}} \right) = \frac{Abs_{600}}{x} \quad (1)$$

donde Abs_{600} es la absorbancia a 600 nm y x es el espesor de la película en mm.

2.3.7. Permeabilidad al vapor de agua (PVA)

Se utilizó el método gravimétrico de la norma ASTM E96-95 [150], con algunas modificaciones. Antes de la prueba de PVA, las muestras de película se mantuvieron en un desecador a 25 °C bajo una HR del 50 % utilizando $Mg[NO_3]_2 \cdot 6H_2O$. Se montaron películas circulares de las muestras y se sellaron en la boca abierta de copas cilíndricas que contenían 40 g de gel de sílice. Las copas cilíndricas se colocaron en una cámara de humedad relativa con una solución sobresaturada de NaCl y agua destilada. En las películas bicapa, la capa de almidón fue la que se expuso a la humedad relativa. Las copas se pesaron utilizando una balanza analítica para determinar su peso inicial. El peso de las copas de prueba se midió a intervalos regulares. Para cada formulación, las mediciones se replicaron tres veces. Finalmente, se registraron los incrementos de peso de las copas de prueba y se calculó la PVA mediante la Ecuación 2:

$$PVA = \frac{m \times d}{A \times t \times P} \quad (2)$$

donde m (g) es el incremento de peso de la copa de prueba, d (m) es el espesor de la película, A (m²) es el área de la película expuesta, t (s) es la duración de la permeación y P (Pa) es la presión parcial del vapor de agua a través de las películas. Los resultados fueron expresados en $g \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$.

2.3.8. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de la superficie de las películas de almidón y PLA, así como la sección transversal de las películas bicapa se observó utilizando un microscopio electrónico de barrido (*JSM-6360LV, JEOL, Japón*) operado a 20 kV. Las probetas fueron previamente metalizadas con una fina capa de oro, aplicando la técnica de depósito por pulverización catódica (sputtering).

2.3.9. Espesor de las películas

La medición del espesor de las películas monocapa y bicapa se realizó utilizando un medidor de espesor digital (*ID-C1012EXBS, Mitutoyo Co., Japón*). El espesor promedio de las películas (seis muestras diferentes) se obtuvo midiendo el espesor en tres puntos aleatorios diferentes de las películas (18 mediciones en total para cada formulación).

2.3.10. Ensayo mecánico a tensión

Los ensayos mecánicos a tensión se realizaron de acuerdo a la norma ASTM D882-18 [151] usando una máquina de ensayo universal (*AGS-X, Shimadzu, Japón*). Las muestras de ensayo se obtuvieron de acuerdo con las especificaciones de la geometría Tipo III establecida en la norma ASTM D638-14 [152], con una escala 3:1. Las pruebas se realizaron utilizando una celda de carga de 1000 N y la longitud calibrada fue de 30 mm. La velocidad de ensayo fue de 5 mm/min. Los valores del módulo elástico se calcularon a partir de la pendiente de la zona elástica de la curva esfuerzo-deformación, donde la pendiente es constante. Las pruebas de tensión se realizaron siguiendo un plan de seis réplicas para cada tipo de formulación. Se informan los valores promedio de resistencia a tensión (TS), módulo elástico (E) y alargamiento a la rotura (ϵ).

2.3.11. Ensayo de fuerza de adherencia (T-Peel test)

Para medir la fuerza de adhesión entre las capas de almidón y PLA se realizó un ensayo de pelado en T (T-Peel test) basado en la norma ASTM D1876-08 [153]. Las muestras de prueba se prepararon cortando las películas en tiras de 5 cm de largo y 1 cm de ancho. Antes de la prueba de pelado en T, las dos capas se separaron entre sí en una sección de 1 cm de largo. Cada sección separada se sujetó con una mordaza de la máquina de ensayo universal (*AGS-X, Shimadzu, Japón*), como se esquematiza en la *Figura 2-3*. La capa de PLA se fijó en la mordaza inferior de la máquina de ensayo mientras que la capa de almidón se fijó en la mordaza superior, y ambas se separaron a una distancia de 5 mm entre sí. Luego, la mordaza superior se impulsó hacia arriba a una velocidad de 50 mm/min.

Las pruebas se realizaron utilizando una celda de carga de 100 N. Se registró la carga (fuerza) hasta que las capas se separaron por completo, considerándose la máxima fuerza de pelado alcanzada como la fuerza de adhesión entre las dos capas. Las pruebas de pelado en T se realizaron siguiendo un plan de seis réplicas para cada tipo de formulación.

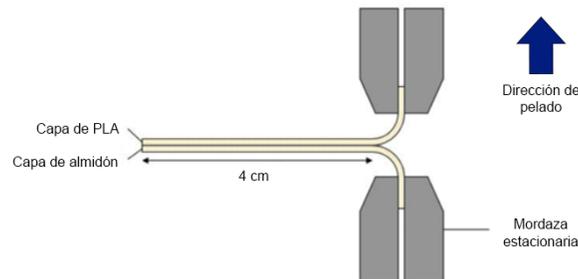


Figura 2-3 Representación esquemática de la ensayo de pelado en T (T-Peel test)

2.3.12. Contenido de capsaicoides totales (CT)

La determinación de capsaicoides totales se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito por Pino, *et al.* [154]. 250 mg de película fueron mezclados con 10 mL de acetonitrilo y se homogeneizaron con un Ultra Turrax (*T18 digital, IKA*®, E.U.A) a 5000 rpm durante 2 min. La mezcla fue filtrada, aforada a 10 mL con acetonitrilo y los capsaicoides totales se cuantificaron a 280 nm utilizando una curva de calibración ($y = 0.022x + 0.0057$) con diferentes concentraciones de capsaicina (4-50 ppm).

2.3.13. Contenido de compuestos fenólicos totales (CFT) y capacidad antioxidante DPPH

Las muestras de película (250 mg) se añadieron al metanol (10 mL) y se homogeneizaron con un Ultra Turrax (*T18 digital, IKA*®, E.U.A) a 5000 rpm durante 2 min. La mezcla resultante fue colocada en un baño de ultrasonidos (*CS-UB100, CScientific*) por 30 min a 30 °C y 100 % de amplitud. Después de la extracción, la mezcla fue centrifugado a 3500 rpm durante 10 min a 25 °C para obtener los compuestos fenólicos (sobrenadante). Con el sedimento se repitió el proceso de extracción siguiendo el mismo procedimiento con el baño de ultrasonidos. Los sobrenadantes de los dos ciclos de extracción se juntaron, se concentró (a 5 mL) en un rotavapor a vacío a 40 °C y se almacenó a -20°C hasta su análisis. El contenido CFT se determinó por el método de Folin-Ciocalteu y además se realizó el ensayo DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazilo) para evaluar la capacidad antioxidante *in vitro* con los procedimientos descritos por Moo-Huchin, *et al.* [155]. Los resultados fueron expresados como mg equivalente al ácido gálico (EAG)/g de película para CFT y μMol trolox/g de película para DPPH.

2.3.14. Análisis estadístico

Se utilizó el análisis de varianza (ANOVA) a través del software estadístico Minitab versión 18.1 (*Minitab, Inc., State Collage, PA, E.U.A.*) para comparar las diferencias de medias aritméticas en las propiedades de las películas. Las diferencias entre las medias se determinaron por el método de Tukey en $p < 0.05$.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC)

La *Figura 3-1* muestra el cromatograma de la OC por HPLC, en el análisis fue posible identificar los capsaicinoides presentes en la muestra. El tiempo de retención de los constituyentes de la OC fue de 1.55 min para pigmento (etiqueta a), 11.58 min para nordihidrocapsaicina (etiqueta b), 12.85 min para capsaicina (etiqueta c), 19.32 min para dihidrocapsaicina (etiqueta d) y 21.11 min para homocapsaicina (etiqueta e). Los constituyentes coinciden con información previa reportada en la literatura sobre la identificación de capsaicinoides de frutos de *Capsicum* [12, 156].

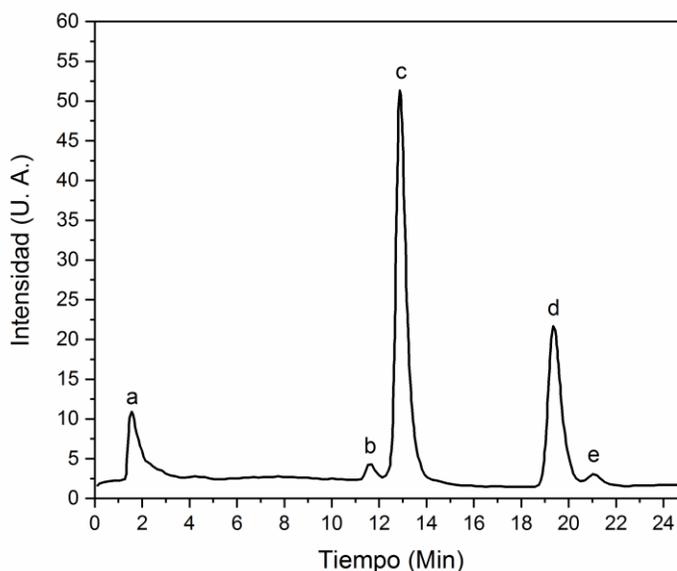


Figura 3-1 Cromatograma de la oleorresina *Capsicum* por HPLC que muestra la separación inicial de (a) pigmento, (b) nordihidrocapsaicina, (c) capsaicina, (d) dihidrocapsaicina y (e) homocapsaicina.

El cromatograma HPLC muestra los picos de mayor intensidad correspondientes a capsaicina y dihidrocapsaicina, cuyas concentraciones fueron 14.73 ± 0.26 mg/mL y 6.28 ± 0.07 mg/mL, respectivamente. Para algunas variedades de *Capsicum annuum*, se han informado valores de 1.31 y 0.63 mg/mL para capsaicina y dihidrocapsaicina, respectivamente, mientras que para *Capsicum chinense*, específicamente la variedad de chile habanero, se han reportado valores de 10.95 y 3 mg/mL para capsaicina y dihidrocapsaicina, respectivamente [157].

Koleva-Gudeva, *et al.* [158] obtuvieron una oleorresina de *Capsicum annum ssp. microcarpum* L., la cual contenía una concentración de 12.71 mg/ml de capsaicina. Valencia-Cordova, *et al.* [159] reportaron una concentración de capsaicina de 14.37 mg/mL, y de 10.49 mg/mL de dihidrocapsaicina para chile habanero (*Capsicum chinense* Jacq.). Otros autores también han reportado el contenido de capsaicinoides en oleorresinas de *Capsicum* spp., 4.9 mg/mL y 1.7 mg/mL para capsaicina y dihidrocapsaicina, respectivamente [160]. Estas diferencias pueden deberse a la composición genética de la planta y maduración del producto [161], así como a la afinidad de los componentes y disolvente utilizados en el método de extracción [162]. El contenido de capsaicina y dihidrocapsaicina de cada especie está fuertemente asociado con la especificidad de sus usos alimentarios [163].

3.2. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS)

El espectro de absorción de la región UV-Vis de la OC registrada en etanol se presenta en la *Figura 3-2*. El espectro exhibe una banda de absorción con una longitud de onda máxima de 280 nm. Esto ocurre debido a la presencia de transiciones electrónicas $n \rightarrow \pi^*$ del grupo amida ($-\text{NH}-\text{CO}-$) que se encuentra en la capsaicina y la dihidrocapsaicina. Este valor es similar a las longitudes de onda máximas encontradas para los derivados de capsaicinoides de otros tipos de chiles [164, 165].

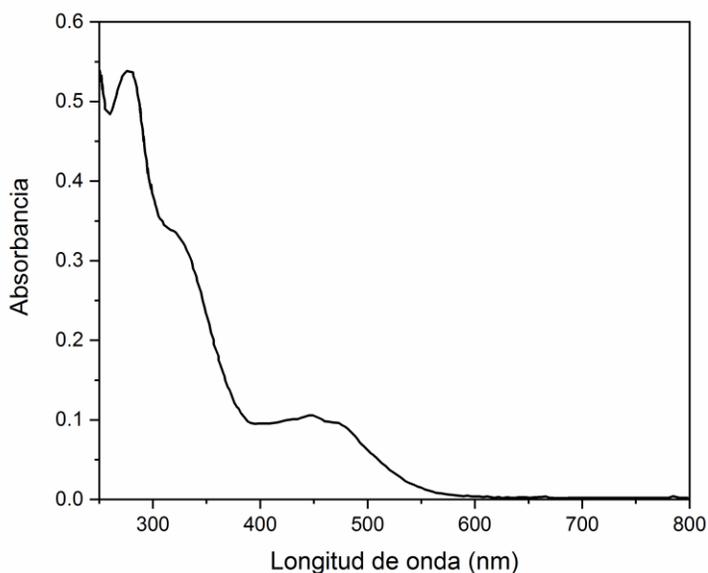


Figura 3-2 Espectro UV-VIS de la oleorresina *Capsicum* registrada en etanol

Fernández Barbero [166] observó que la máxima absorción de los capsaicinoides (nordihidrocapsaicina, capsaicina, dihidrocapsaicina, homocapsaicina y homodihidrocapsaicina) se encuentra a una longitud de onda de 278.8 nm. Las bandas de absorción de los demás constituyentes orgánicos (carotenoides, aceites esenciales, entre otros) del extracto también se visualizaron en el rango de 400-500 nm del espectro UV-Vis. Por tanto, es muy probable que, a la máxima longitud de onda de 280 nm registrada en etanol, exista una mayor concentración de capsaicinoides, principalmente capsaicina y dihidrocapsaicina [167-169].

3.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Se realizó análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier para determinar los cambios estructurales de las películas con y sin OC. La *Figura 3-3* muestra el espectro FTIR de la OC, PAOC-0, PAOC-2, PAOC-4 y PLA.

En el espectro correspondiente a la OC, existe una serie de picos de absorción, lo que indica la naturaleza compleja de esta sustancia. Los espectros muestran bandas de absorción que corresponden a las vibraciones de grupos funcionales pertenecientes a carotenoides, compuestos fenólicos y ácido ascórbico, entre otros, que son los principales componentes del chile. Se observa una banda ancha e intensa entre 3400 y 3300 cm^{-1} , correspondiente al grupo amida ($-\text{NH}-\text{CO}-$) que compone la estructura química de la capsaicina y la dihidrocapsaicina. La vibración de estiramiento del grupo $-\text{OH}$ está dentro de la banda ancha porque este grupo funcional absorbe en el rango de 3200–3600 cm^{-1} [170]. Los dos picos registrados a 2974 cm^{-1} y 2926 cm^{-1} corresponden a la vibración asimétrica y simétrica, respectivamente, de C–H en las cadenas olefínicas, y el pico a 1633 cm^{-1} se atribuye al carbonilo ($-\text{C}=\text{O}$) y dobles enlaces ($-\text{C}=\text{C}-$) [171]. Aparece una banda de absorción intensa a 1043 cm^{-1} debido a las vibraciones de estiramiento de los grupos C–C, C–N y C–O [166, 172]. Estos resultados evidencian la presencia de grupos funcionales orgánicos amida ($-\text{NHCO}-$), hidroxilo ($-\text{OH}$), alcano ($-\text{C}-\text{C}-$) y alqueno ($-\text{C}=\text{C}-$) en los derivados de capsaicina y dihidrocapsaicina del extracto de oleorresina, los dos capsaicinoides más abundantes, ya que entre ambos constituyen alrededor del 90 % y la capsaicina por sí sola representa aproximadamente el 71% del total [165].

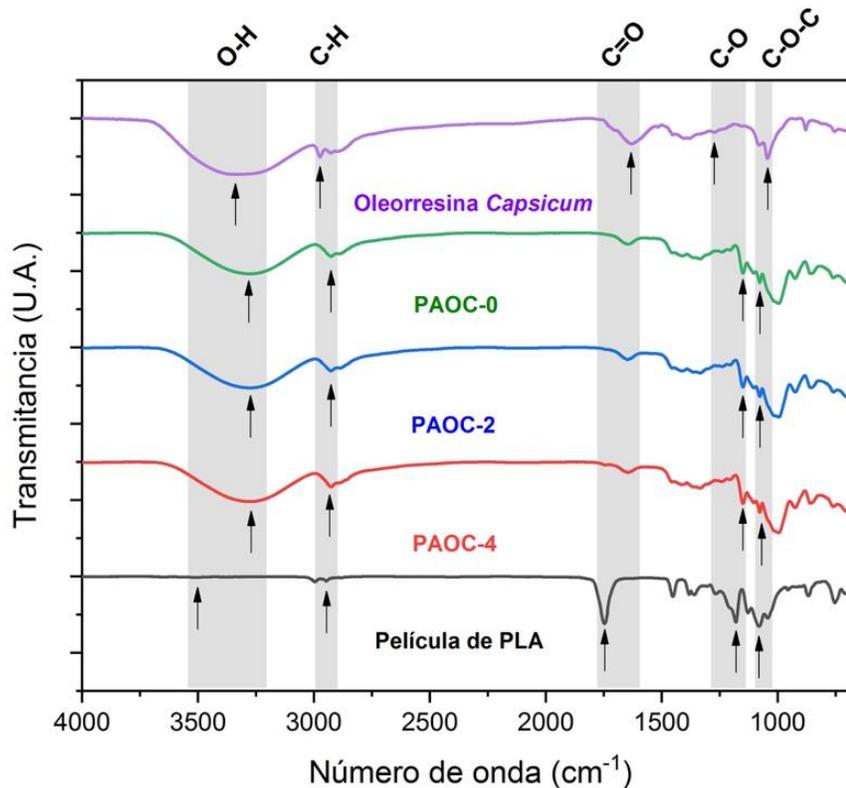


Figura 3-3 Espectro FTIR de oleorresina Capsicum, PAOC-0, PAOC-2, PAOC-4 y película de PLA

El espectro de PAOC-0 (película de almidón sin OC) fue muy similar a los resultados reportados en la literatura [173, 174]. Se registra una banda fuerte y ancha entre 3400 y 3300 cm^{-1} correspondiente al estiramiento de los grupos hidroxilo ($-\text{OH}$). El ancho de la banda indica la presencia de enlaces de hidrógeno intermoleculares, una característica particular de la estructura de los almidones. El pico a 2926 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento del hidrógeno respecto al carbono en el enlace $\text{C}-\text{H}$ de los grupos alifáticos asociados al anillo de glucopiranososa, mientras que el pico a 1646 cm^{-1} corresponde a la vibración de flexión del grupo $-\text{OH}$ del agua contenida en el almidón, lo que sugiere la presencia de puentes de hidrógeno con la incorporación de glicerol que actuó como plastificante [175, 176].

Los espectros PAOC-2 y PAOC-4 corresponden a las películas que contenían 2 y 4 % p/p de OC en relación al almidón, respectivamente. La molécula de capsaicina presente en la OC posee átomos donantes de protones, es decir, grupos $-\text{NH}$ y $-\text{OH}$, y átomos aceptores de protones, es decir, grupos $-\text{C}=\text{O}$ y $-\text{OH}$, mientras que la molécula de almidón incluye tres grupos $-\text{OH}$ donantes de protones. Es posible que se puedan formar puentes de hidrógeno entre estos grupos [177].

Los resultados presentados en la *Tabla 3-1* atribuidos a muestras de película de almidón con y sin OC indican que la frecuencia del pico del enlace –OH disminuyó a medida que aumentaba la cantidad de OC. La *Figura 3-4* muestra con mayor detalle el efecto mencionado. Esto significa que se pueden formar enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares entre los grupos fenólicos –OH o –C=O de la OC y los grupos –OH del almidón, ya que dichos enlaces debilitan las uniones involucradas en su formación [178].

Tabla 3-1 Longitudes de onda (cm^{-1}) de los picos más relevantes obtenidos por FTIR-ATR atribuidos a la oleoresina *Capsicum* (OC), películas monocapa y bicapa estudiadas.

Espectro	C–O–C	C–O	C=O	C–H	–OH
	1090–900 cm^{-1}	1330–1090 cm^{-1}	1790–1550 cm^{-1}	2960–2850 cm^{-1}	3650–3200 cm^{-1}
OC	1043	1273	1633	2974	3339
PAOC-0	1077	1150	–	2926	3281
PAOC-2	1077	1150	–	2926	3273
PAOC-4	1076	1150	–	2926	3270
PBOC-0	1077	1150	1748	2927	3274
PBOC-2	1077	1150	1748	2927	3282
PBOC-4	1077	1150	1748	2927	3282
PLA	1080	1180	1746	2945	3502

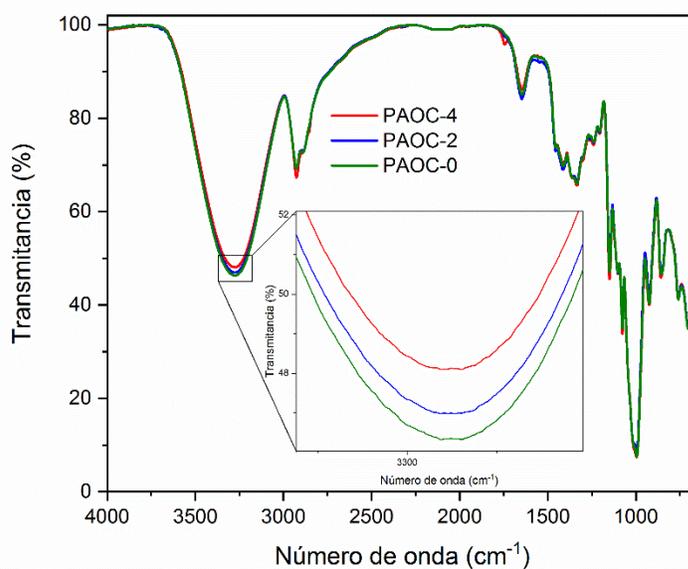


Figura 3-4 Superposición de los espectros FTIR de la película de almidón con y sin OC

En el espectro correspondiente a la película de PLA se registran dos picos de absorción a 2995 y 2945 cm^{-1} asociados al estiramiento asimétrico y simétrico de $-\text{CH}_3$, respectivamente. El pico de absorción a 1746 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento de los carbonilos ($-\text{C}=\text{O}$) del grupo éster del polímero. Las vibraciones de deformación asimétrica y simétrica de $\text{C}-\text{H}_3$ se presentaron a 1452 y 1359 cm^{-1} , respectivamente. A 1266 cm^{-1} se produce la flexión del grupo $-\text{C}=\text{O}$, mientras que el pico a 1180 cm^{-1} corresponde al estiramiento $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ de los grupos éster, el estiramiento del $\text{C}-\text{O}$ está dada por las bandas a 1127 y 1080 cm^{-1} , mientras que a 1042 cm^{-1} se presenta el estiramiento del grupo $-\text{OH}$. Se han informado picos similares para películas de PLA en la literatura [131, 179, 180].

La *Figura 3-5* muestra el espectro FTIR con respecto a las películas bicapa (PBOC-0, PBOC-2 y PBOC-4). Se puede observar que la intensidad de los picos correspondientes a los grupos $-\text{OH}$ y $\text{C}=\text{O}$ disminuye a medida que aumenta la cantidad de OC, incluso la frecuencia del pico del enlace $-\text{OH}$ también disminuye cuando se incorpora la OC (*Tabla 3-1*). Como se mencionó anteriormente, este resultado se puede atribuir a la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares entre la interacción física de los grupos $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$ y $-\text{NH}$ de la OC, los grupos $-\text{OH}$ del almidón y el $-\text{C}=\text{O}$ de PLA.

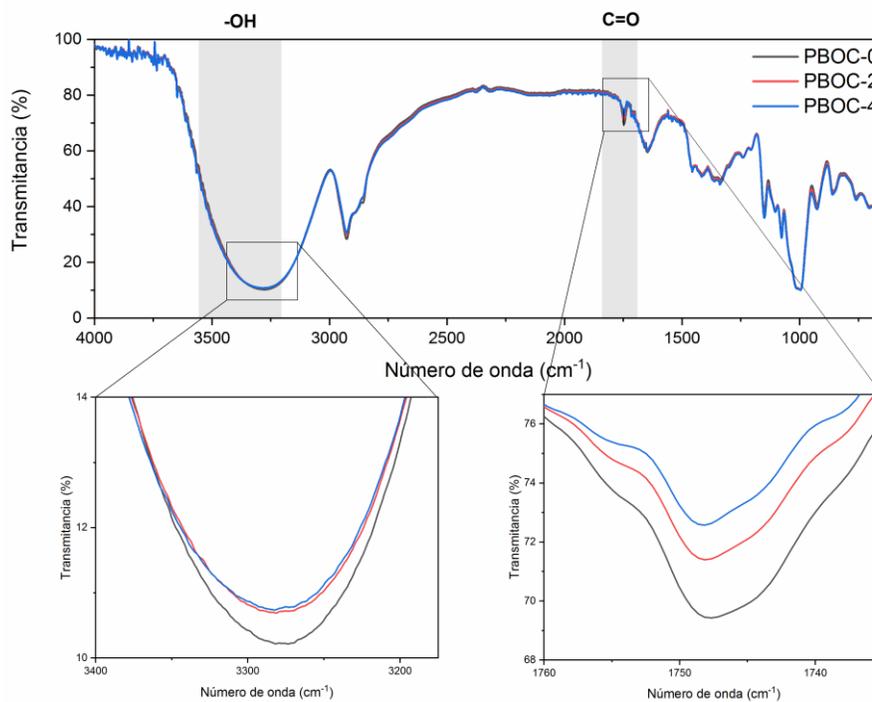


Figura 3-5 Espectro FTIR correspondiente a películas bicapa PBOC-0, PBOC-2 y PBOC-4

3.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

La *Figura 3-6* muestra los resultados de la curva de descomposición (TGA) y su derivada (DTG) en función de la temperatura para películas monocapa (PAOC-0 y PLA) y bicapa (PBOC-0, PBOC-2 y PBOC-4).

La muestra PAOC-0 presenta una notable primera etapa de degradación con una pérdida de masa de aproximadamente un 15 %, debido principalmente a la eliminación de la humedad presente en la muestra, esta fase continúa hasta los 150 °C. Se observa una segunda etapa de degradación entre 150 y 350 °C, asociada al proceso de degradación de los principales componentes del almidón (proteína y macromoléculas de amilosa y amilopectina) y la evaporación del glicerol utilizado como plastificante [181]. La pérdida de masa en esta etapa es del 80%, y se observa una mayor tasa de degradación precisamente a 300 °C, según la curva DTG. Una tercera etapa ocurre a temperaturas superiores a los 350 °C, correspondiente a la degradación de la materia orgánica remanente. Estos resultados son consistentes con los reportados en la literatura [182, 183].

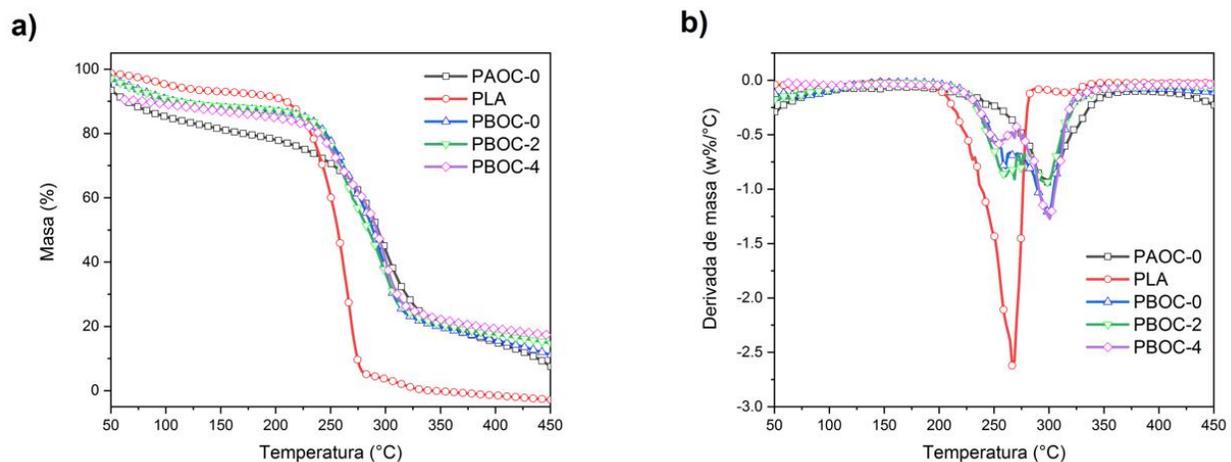


Figura 3-6 a) TGA y b) DTG de películas monocapa y bicapa

En cuanto al PLA, la película mostró una rápida degradación en un rango de temperatura corto. Comenzó a degradarse a los 212 °C perdiendo el 10 % de la masa y, cuando la temperatura alcanzó los 300 °C, sufrió una rápida descomposición correspondiente a la pérdida de aproximadamente el 95 % de la muestra. La mayor tasa de degradación se alcanzó a 267 °C según la curva DTG.

Las películas bicapa mostraron comportamientos similares a los registrados en las películas PAOC-0 y PLA. En el intervalo de temperatura de 50 a 225 °C, la pérdida de masa de las películas bicapa (14.2-16.4 %) estuvo entre lo registrada por el PLA (12.6 %) y PAOC-0 (24 %), lo que indica que la estabilidad térmica de las tres películas bicapa fue mejor que la obtenida para PAOC-0 pero inferior a la correspondiente para PLA. Sin embargo, a 450 °C, las películas bicapa exhibieron una mejor estabilidad térmica que las capas puras, ya que presentaron una menor pérdida de masa (82.6-88.6 %) en comparación con PAOC-0 (92 %) y PLA (98.7 %). Se puede notar que, a medida que aumentó la cantidad de OC presente en la película de almidón, la pérdida de masa fue menor, registrándose valores de 88.6, 85.2 y 82.6 % para PBOC-0, PBOC-2 y PBOC-4, respectivamente. Esto podría atribuirse al hecho de que los carotenoides (pigmentos) y la capsaicina presentes en la OC poseen una alta estabilidad térmica y se degradan a temperaturas superiores a los 450 °C [184, 185]. Zhou, *et al.* [133] informaron que, al usar almidón de guisante (PS) para la producción de películas bicapa con PLA, el comportamiento térmico de las películas bicapa PS-PLA fue favorable en comparación con el de la película solo PS, pero inferior al de la película de PLA. Esta observación también coincidió con los hallazgos de González y Alvarez Igarzabal [180], quienes informaron que una película de proteína de soya aislada (SPI) reveló una menor estabilidad térmica que las películas bicapa SPI-PLA.

3.5. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La *Figura 3-7* muestra los termogramas de las curvas DSC para las películas monocapa y bicapa durante el segundo escaneo de calentamiento, donde se eliminó el historial térmico previo de las muestras y todas se sometieron a los mismos ciclos de calentamiento y enfriamiento. La *Tabla 3-2* presenta la temperatura y la entalpía de los eventos térmicos observados.

El espectro de PAOC-0 muestra una curva característica de los termoplásticos completamente amorfos, presentando una temperatura de transición vítrea (T_g) sin exhibir cristalización (T_c) ni fusión (T_m). La T_g registrada fue de 42.21 °C, este valor es menor comparado con lo reportado en la literatura. Estas diferencias se deben principalmente a la fuente botánica del almidón, el tipo de procesamiento y el nivel de plastificación del polímero.

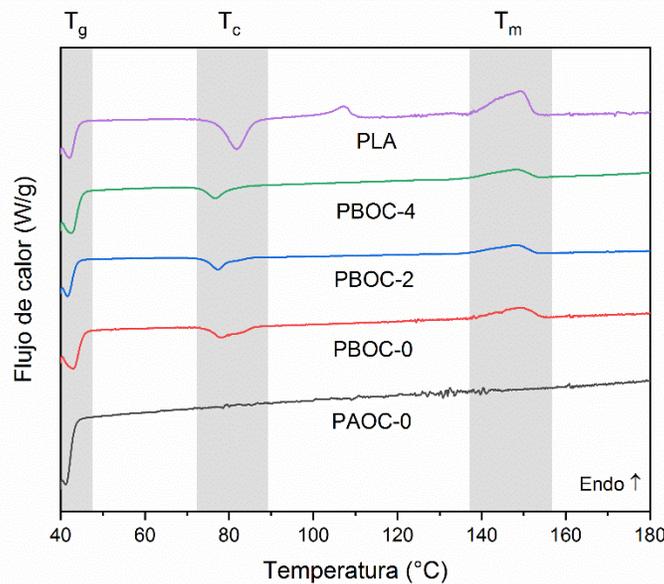


Figura 3-7 Termogramas de las curvas DSC para las películas monocapa y bicapa durante el segundo escaneo de calentamiento

El espectro de PLA muestra tres características típicas de los termoplásticos semicristalinos, de izquierda a derecha: flujo de calor a la temperatura de transición vítrea (T_g), una exotermia asociada con la cristalización (T_c) y una endotermia de fusión (T_m) [186]. La T_g , T_c y T_m obtenidas para el PLA fueron de 43.04, 81.75 y 149.34 °C, respectivamente. Estos valores son inferiores a los informados para PLA en la literatura. Las diferencias en estos valores pueden deberse al tipo de PLA, aditivos empleados, así como al propio procesamiento del material [187], aunque esto está más allá del alcance del presente estudio. La entalpía de cristalización (ΔH_c^a) y de fusión (ΔH_m^a) para el PLA fue de 18.69 y 24.48 J/g, respectivamente.

Los espectros de las películas bicapa muestran las propiedades de sus componentes. La T_g aparentemente no se vio afectada por la incorporación de la OC. Sin embargo, en la ΔH_c^a y la ΔH_m^a se pudo notar una tendencia decreciente a mayores concentraciones de OC, indicando una menor cristalinidad. El comportamiento de cristalización está en estrecha relación con la tacticidad de las cadenas poliméricas [188]. Se puede suponer que la OC redujo la tacticidad de la molécula de PLA. Es por eso que la ΔH_c^a de las bicapas fue mucho menor conforme aumentó la concentración de OC. Después del primer ciclo de calentamiento y enfriamiento, las cadenas de PLA pudieron cristalizar, aunque más lentamente, sin embargo, la perfección del cristal era mucho menor, por lo que el pico cristalino se hizo menos ancho y se movió a una temperatura más baja. Por consiguiente, la ΔH_m^a también disminuyó con la incorporación de OC.

Tabla 3-2 Propiedades térmicas de las películas monocapa y bicapa obtenidas por DSC durante el segundo escaneo de calentamiento.

Muestra	Temperatura de transición vítrea (T_g)			Temperatura de cristalización (T_c)			Temperatura de fusión (T_m)		
	T_o (°C)	T_{mid} (°C)	T_f (°C)	T_o (°C)	T_p (°C)	ΔH_c^a (J/g)	T_o (°C)	T_p (°C)	ΔH_m^a (J/g)
PAOC-0	41.52	42.21	43.19	–	–	–	–	–	–
PBOC-0	43.02	44.09	45.28	75.35	78.25	6.15	137.62	148.75	8.29
PBOC-2	41.86	42.54	43.63	74.13	77.34	5.27	136.50	148.50	7.57
PBOC-4	42.73	43.75	44.92	73.29	76.67	4.53	136.72	148.50	6.23
PLA	42.30	43.04	44.13	78.21	81.75	18.69	137.32	149.34	24.48

* T_o , T_{mid} , T_f y T_p , indican temperatura de inicio, media, final y pico, respectivamente.

** ΔH_c^a y ΔH_m^a indican entalpía de cristalización y de fusión, respectivamente.

3.6. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA (OPACIDAD)

La transparencia y la opacidad son dos comportamientos extremos en cuanto a la transmisión de luz de las sustancias [5]. La opacidad es una característica de importancia primordial si la película se utiliza como un embalaje de alimentos [189]. En la preparación de las biopelículas que están destinados a ser utilizadas como embalaje, una mayor transparencia es deseable para mantener las características del producto y puedan observarse a detalle. En otras aplicaciones, un aumento de la opacidad es favorable para asegurar la conservación del producto [190]. La *Figura 3-8* muestra las películas monocapa y bicapa, su transmitancia en el rango de rango de longitud de onda de 250 a 800 nm y su opacidad a una absorbancia de 600 nm.

De acuerdo a los resultados obtenidos, la opacidad de las películas monocapa PAOC-0 y PLA fue de 1.90 y 11.61 A/mm, respectivamente. Por otra parte, las películas bicapa PBOC-0, PBOC-2 y PBOC-4 presentaron valores de opacidad de 7.23, 2.98 y 1.51 A/mm, respectivamente. Esto indica que la película más transparente fue PBOC-4 mientras que la menos transparente fue PLA. Que los polímeros sean opacos o transparentes depende de la proporción de cristales en su composición [5]. En general, los polímeros amorfos, como el TPS, son transparentes, mientras que polímeros semicristalinos, como el PLA de este estudio, son semitransparentes. Puede observarse que la incorporación de OC mejoró significativamente la transparencia en las películas bicapa, incluso PBOC-4 fue más transparente que PAOC-0. Se ha reportado que algunos compuestos liposolubles, como la vitamina E (antioxidantes), aumentan la transparencia de las películas [191, 192]. Esto podría explicarse por la formación de una estructura menos compacta, con un índice de refracción más bajo, que, a su vez, las vuelve menos opacas [193].

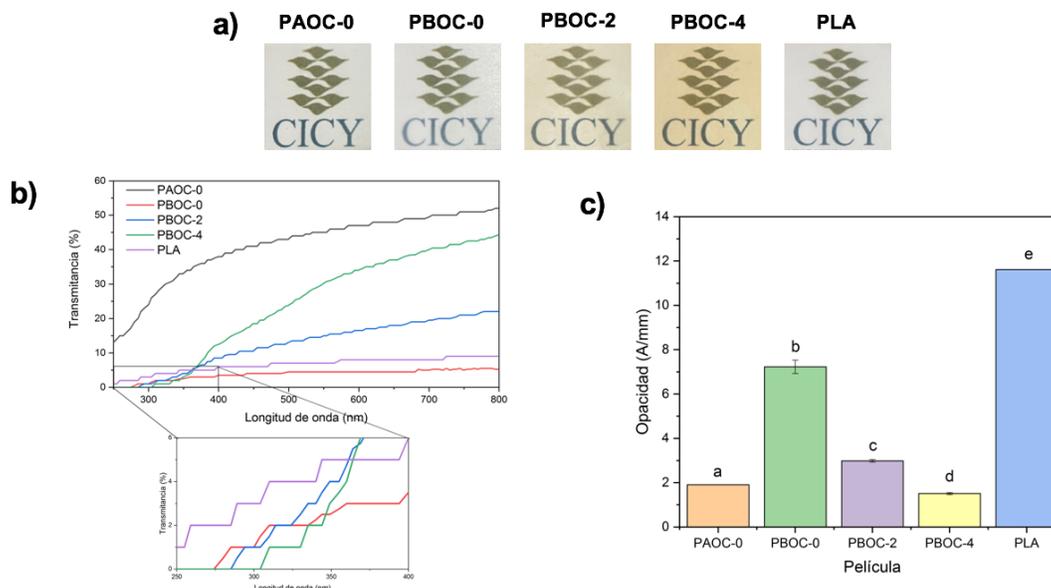


Figura 3-8 a) Películas monocapa (PAOC-0 y PLA) y bicapa (PBOC-0, PBOC-2 y PBOC-4) estudiadas, **b)** transmitancia de las películas en el rango de longitud de onda de 250 a 800 nm, **c)** opacidad de las películas a una absorbancia de 600 nm. Las barras con letras distintas en la parte superior son significativamente diferentes ($p < 0.05$)

Los espectros de PAOC-0 y PLA fueron muy diferentes en todo el rango de longitud de onda estudiado. PAOC-0 permitió la transmisión de radiaciones tanto en la región UV como en la visible, mientras que PLA mostró una menor transmitancia en todo este mismo rango, debido a su mayor opacidad. Con respecto a los espectros de las películas bicapa, PBOC-0 tuvo una menor transmitancia comparada con las películas almidón y PLA. Este aumento en la opacidad podría atribuirse a la brecha interfacial entre las películas que la conforman, tal y como se presenta más adelante en los resultados del análisis de SEM. Cuando la luz llega a esta interfase, se produce dispersión de la misma y se reduce la transmisión, lo que aumenta su opacidad [194]. Este fenómeno fue reportado previamente por Lee y Song [195], quienes utilizaron gelatina de piel de platija de oliva y PLA para elaborar una película bicapa. La incorporación de OC redujo significativamente la transmisión de radiaciones en la región UV-B y UV-C, lo que permitiría una prevención en la oxidación y degradación en los compuestos nutricionales de los alimentos [196]

La transparencia en las películas bicapa con OC no compromete su uso potencial para la aplicación de envasado de alimentos, ya que aún permite la observación de los productos envasados. Además, su capacidad para absorber parcialmente las radiaciones UV la hace adecuada para el envasado de productos alimenticios sensibles a la luz, ya que la luz ultravioleta provoca fácilmente la oxidación de los lípidos y el deterioro de los alimentos [179].

3.7. PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA (PVA)

La permeabilidad al vapor de agua (PVA) es importante para las propiedades de barrera de los materiales de envasado [133], ya que con frecuencia es necesario limitar la transferencia de humedad entre los alimentos y la atmósfera circundante [197]. La *Figura 3-9* muestra el comportamiento de PVA de las películas monocapa y bicapa.

PAOC-0 presentó malas propiedades de barrera contra el vapor de agua al registrar el valor más alto ($3.57 \times 10^{-10} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$), caso contrario sucedió con la película de PLA, que exhibió mejores propiedades de barrera contra el vapor de agua al registrar el valor más bajo ($0.66 \times 10^{-10} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$). Al comparar los resultados de permeabilidad al vapor de agua del PLA con PAOC-0, se puede observar que PLA tiene un 81.51 % de mayor resistencia a PVA que PAOC-0, debido a que el almidón es hidrofílico y el PLA hidrofóbico. Estas observaciones concuerdan con los informes tanto para el almidón [82, 198] como para el PLA [180, 199].

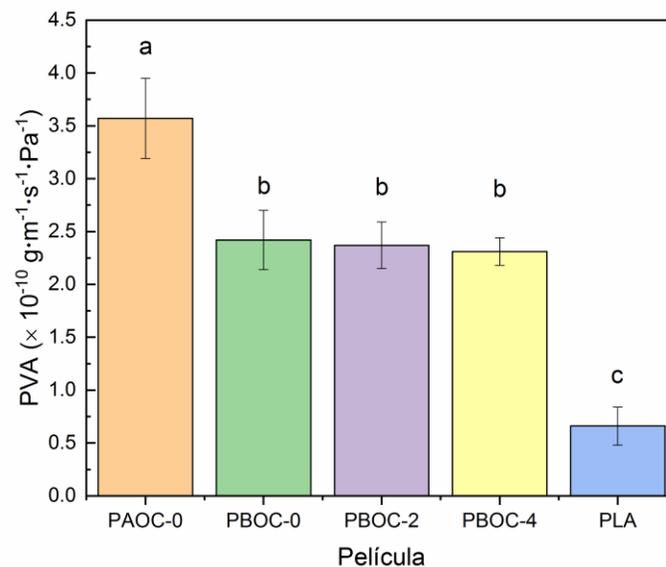


Figura 3-9 Permeabilidad al vapor de agua (PVA) de muestras de película monocapa y bicapa con diferentes concentraciones de OC. Las barras con letras distintas en la parte superior son significativamente diferentes ($p < 0.05$).

La resistencia a la humedad de las películas bicapa mejoró en comparación con PAOC-0. La PVA fue de 2.42 , 2.37 y $2.31 \times 10^{-10} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ para PBOC-0, PBOC-2 y PBOC-4, respectivamente. Estos valores fueron notablemente inferiores a PAOC-0 pero bastante superiores al PLA. Este comportamiento puede atribuirse a la creciente hidrofobicidad de las películas bicapa con la incorporación de la capa de PLA. Por lo tanto, la adición de la capa PLA a las películas de almidón con o sin OC mejora significativamente las propiedades de barrera contra el vapor de agua de las películas bicapa. Estos resultados fueron consistentes con reportes previos en la literatura [91, 131, 133, 197].

Aunque existe una ligera tendencia en la disminución de PVA en las películas bicapa con la incorporación de mayor concentración de OC, esta no modificó significativamente la PVA. Sin embargo, este efecto de incremento de resistencia a la humedad con la incorporación de OC puede deberse a sus componentes hidrofóbicos, principalmente capsaicina [200, 201] y carotenoides [202] que repelen la humedad y le otorgan una capacidad adicional de barrera contra el vapor de agua a la película bicapa.

3.8. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La *Figura 3-10* muestra las micrografías de superficie de las películas PAOC-0 y PLA. PAOC-0 presentó una superficie rugosa y relativamente heterogénea, sin agujeros ni grietas visibles, además, no se observaron gránulos intactos, lo que indica una gelatinización completa de los gránulos de almidón durante el procesamiento térmico. Por otro lado, las micrografías de la película de PLA exhibieron una superficie lisa y homogénea, sin poros, grietas ni aglomerados, lo que se atribuye a su buena propiedad de disolución.

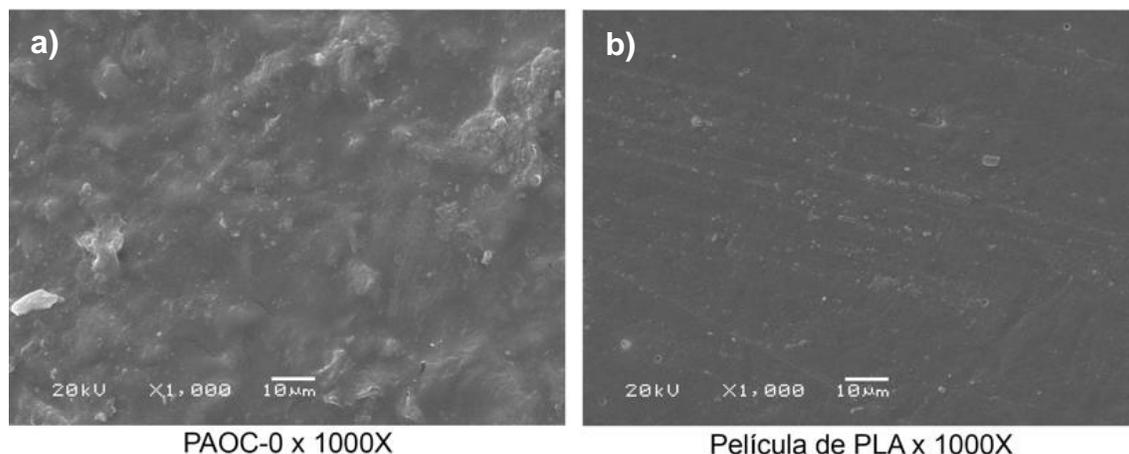


Figura 3-10 Micrografías de las superficies de las películas **a)** PAOC-0 y **b)** PLA

La *Figura 3-11* muestra las imágenes de la sección transversal de PBOC-0, PBOC-2 y PBOC-4. Las dos capas que conforman el sistema bicapa se muestran claramente en todas las películas; en ninguna de ellas se observó desprendimiento.

En la sección transversal de PBOC-0 se puede observar en las micrografías una brecha entre las capas de almidón y PLA, lo que indica la incompatibilidad de los dos componentes. Este espacio visible entre las capas se puede atribuir a una tensión interfacial deficiente entre la superficie hidrófila del almidón y la superficie hidrófoba del PLA. Este comportamiento es consistente con los reportes de Sanyang, *et al.* [91] y Zhou, *et al.* [133], quienes elaboraron películas bicapa almidón-PLA sin utilizar algún agente compatibilizante, observando claramente una brecha en la bicapa que separaba ambos materiales, la cual fue atribuida a las débiles interacciones entre las dos capas.

En las micrografías de la sección transversal correspondientes a PBOC-2, se puede observar que la brecha de separación entre ambas capas disminuyó considerablemente con la incorporación de la OC, llegando a ser imperceptible, formando una interfase lineal muy regular aparentemente continua, sugiriendo una mejora en la tensión interfacial entre la superficie del almidón y PLA. Por otra parte, en las micrografías de la sección transversal correspondiente a PBOC-4 la brecha de separación entre ambas capas tampoco fue percibida. Se puede observar que ambas capas presentan una mayor adherencia, formando una interfase irregular, aparentemente con mayor cohesión, lo que sugiere una mejora considerable en la tensión interfacial entre la superficie del almidón y la superficie del PLA. La incorporación de OC en la película de almidón mejoró notablemente la adherencia entre ambos polímeros, cumpliendo la función de agente interfacial. Es posible que este efecto en la adherencia se deba a la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos $-OH$ o $-C=O$ de la OC, los grupos $-OH$ del almidón y los grupos $-C=O$ del PLA. Esto se sustenta en los resultados observados por FTIR. Por lo tanto, se puede concluir que las películas bicapa de almidón-PLA se produjeron a través de una interacción física de los dos componentes en lugar de una interacción química. Esta observación es consistente con Yokesahachart y Yoksan [203], quienes estudiaron la incorporación de moléculas anfífilas (Tween 60, ácido linoleico y zeína) en mezclas de almidón termoplástico y PLA, reportando mejoras en la plastificación, procesabilidad y propiedades mecánicas del material compuesto, atribuidas al aumento de la actividad interfacial de ambos polímeros otorgada por las moléculas anfífilas. Muller, *et al.* [131], elaboraron películas bicapa almidón-PLA, incorporando cinamaldehído en la interfase como agente interfacial, los análisis de SEM mostraron la buena adherencia de las respectivas monocapas.

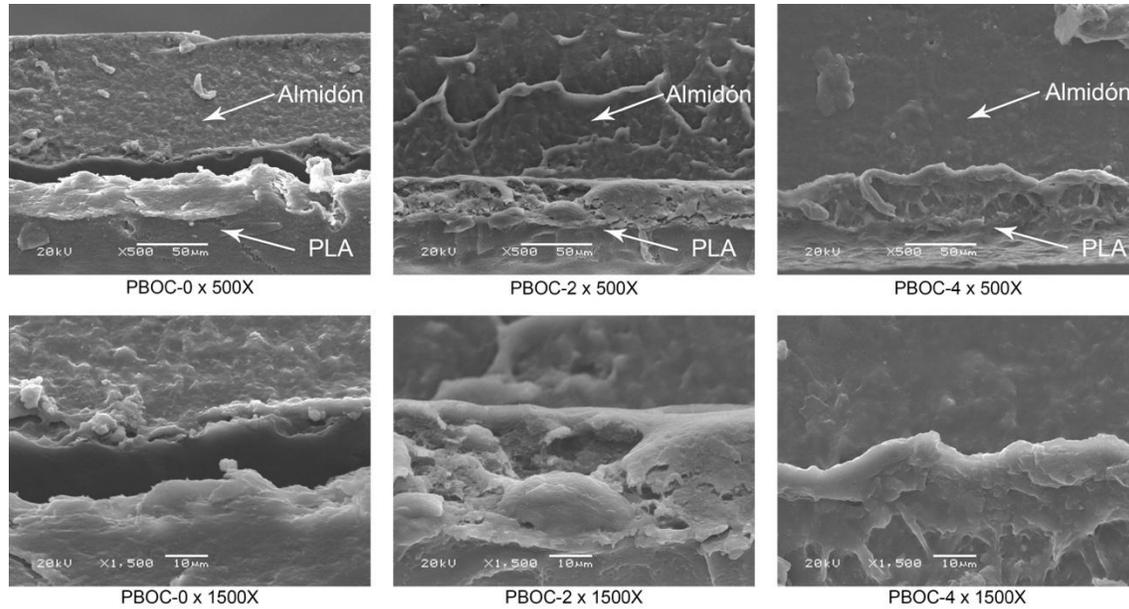


Figura 3-11 Micrografías de la secciones transversales de PBOC-0 (izquierda), PBOC-2 (centro) y PBOC-4 (derecha)

3.9. ESPESOR DE LAS PELÍCULAS

La *Tabla 3-3* muestra los valores promedio de espesor de las películas monocapa y bicapa, de resistencia a tensión (TS), módulo elástico (E) y alargamiento a la rotura (ϵ) de las películas monocapa y bicapa, así como la fuerza máxima de pelado de las películas bicapa.

Tabla 3-3 Espesor, propiedades mecánicas a tensión de las películas monocapa y bicapa, y fuerza máxima de pelado de las películas bicapa. Valores medios \pm desviación estándar.

Película	Espesor (mm)	Resistencia a la tensión (MPa)	Módulo elástico (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)	Fuerza de pelado (mN/mm)
PAOC-0	0.22 \pm 0.01 ^a	2.94 \pm 0.21 ^a	63.66 \pm 3.78 ^a	18.21 \pm 2.30 ^a	–
PAOC-2	0.28 \pm 0.03 ^b	4.00 \pm 0.63 ^{ab}	148.73 \pm 37.63 ^a	17.46 \pm 2.50 ^a	–
PAOC-4	0.28 \pm 0.04 ^b	4.45 \pm 0.76 ^b	160.86 \pm 52.26 ^a	17.16 \pm 3.26 ^a	–
PBOC-0	0.30 \pm 0.03 ^{bc}	4.77 \pm 0.40 ^{bc}	307.84 \pm 75.70 ^b	6.85 \pm 1.43 ^b	4.43 \pm 0.23 ^a
PBOC-2	0.33 \pm 0.04 ^c	5.36 \pm 0.55 ^{bc}	323.50 \pm 72.09 ^b	6.38 \pm 0.97 ^b	6.73 \pm 1.42 ^a
PBOC-4	0.33 \pm 0.05 ^c	6.23 \pm 0.46 ^c	378.94 \pm 72.48 ^b	6.15 \pm 0.97 ^b	13.46 \pm 2.88 ^b
PLA	0.07 \pm 0.01 ^d	16.30 \pm 1.71 ^d	1353.05 \pm 136.26 ^c	1.90 \pm 0.39 ^c	–

*Los valores con letras superíndices diferentes en la misma columna son significativamente diferentes ($p < 0.05$).

En cuanto a los espesores, se puede observar un incremento aproximado del 27 % en las películas monocapa de almidón con OC (PAOC-2 y PAOC-4) respecto a las películas monocapa de almidón sin OC (PAOC-0). De manera similar, se observa un incremento de aproximadamente 10 % en las películas bicapa con OC (PBOC-2 y PBOC-4) en comparación con las películas bicapa sin OC (PBOC-0). La diferencia de espesor entre películas monocapa y bicapa fue estadísticamente significativa, excepto en BFOC-0, cuyo aumento en el espesor se debió a la incorporación de la capa de PLA. El aumento en el espesor de las películas puede deberse a que la OC actúa como plastificante [204]. Esta observación es consistente con los resultados informados por Arham, *et al.* [205] donde el aumento en la concentración de plastificante en las películas también incrementó su espesor. Nemet, *et al.* [206] informaron que soluciones formadoras de película con concentraciones más altas de plastificante tiene un mayor contenido de materia seca, lo que da como resultado una película más gruesa.

3.10. ENSAYO MECÁNICO A TENSIÓN

En la *Tabla 3-3* se muestran los valores promedio de resistencia a tensión (TS), módulo elástico (E) y alargamiento a la rotura (ϵ) de las películas monocapa y bicapa. Se observa claramente que la película de PLA tuvo la mayor resistencia a tensión (16.30 MPa) y rigidez (1353.05 MPa), pero la menor capacidad de estiramiento (1.90 %). En la literatura se puede encontrar una amplia gama de reportes de resistencia a tensión y alargamiento a la rotura, los cuales varían según el tipo de PLA, procesamiento y solvente utilizado [3]. Por otro lado, PAOC-0, película con almidón y glicerol como plastificante, mostró la menor resistencia a tensión (2.94 MPa) y rigidez (63.66 MPa) pero alto alargamiento a la rotura (18.21 %). Diversos autores han informado que las películas de almidón se alargan mucho más que las de PLA, mientras que el PLA era más rígido y más resistente a la fractura que el almidón [3, 91, 133].

PAOC-2 y PAOC-4, películas de almidón que contenían 2% y 4% de OC, mostraron una resistencia a tensión de 4.00 y 4.45 MPa, rigidez de 148.73 y 160.86 MPa y capacidad de estiramiento de 17.46 y 17.16 %, respectivamente. Aunque los valores puntuales indican un aumento de la resistencia a tensión entre PAOC-0 y PAOC-2, este no resultó ser estadísticamente significativo, caso contrario entre PAOC-0 y PAOC-4, donde el aumento sí fue estadísticamente significativo. Esto podría atribuirse a que la OC actúa como plastificante [204] en la matriz de TPS. Se ha reportado que plastificantes que contienen grupos amida mejoran las propiedades mecánicas del TPS si se comparan con polioles, como el glicerol y el sorbitol, ya que el grupo amida forma enlaces de hidrógeno más estables con el almidón que el grupo hidroxilo [207, 208].

Con respecto al módulo elástico, se observó una tendencia al aumento en la rigidez de las películas conforme aumentaba la concentración de OC en la matriz de TPS, por otra parte, los valores de alargamiento a la rotura de las películas mostraron una tendencia a disminuir conforme aumentaba la concentración de OC en la matriz de TPS, sin embargo, en ambos casos no existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de ambas propiedades mecánicas que permita confirmar dichas observaciones.

Por otro lado, la resistencia a tensión (4.77-6.23 MPa), módulo elástico (307.84-378.94 MPa) y alargamiento a la rotura (6.85-6.15 %) de las películas bicapa se encuentran entre los valores obtenidos en las películas poliméricas monocapa de almidón y PLA; por lo tanto, la adición de una capa de PLA aumenta considerablemente la TS y el E, y disminuye drásticamente el ϵ de la película de almidón, lo que significa que el material se vuelve menos elongable y más resistente, convirtiéndose en un material más rígido. Estos resultados pueden explicarse considerando que la capa de PLA estuvo sujeta principalmente a la carga de tensión externa. Estos resultados concuerdan con los hallazgos reportados por Sanyang, *et al.* [91], y Zhou, *et al.* [133] con respecto a las propiedades mecánicas de películas bicapa de almidón de palma de azúcar-PLA y almidón de guisante-PLA, respectivamente. Aunque la incorporación de la OC en la matriz de almidón no parecer haber presentado una diferencia estadísticamente significativa en la resistencia a tensión, módulo elástico y alargamiento a la rotura de las películas bicapa, el comportamiento mecánico observado puede atribuirse a las interacciones de hidrógeno entre los componentes en la interfaz de la película bicapa [194], específicamente a la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo o carbonilo de la OC, los grupos hidroxilo del almidón y los grupos carbonilo del PLA, tal y como confirmaron los análisis FTIR.

3.11. ENSAYO DE FUERZA DE ADHERENCIA (T-PEEL TEST)

La resistencia al pelado de las películas bicapa puede entenderse como la fuerza de adhesión interfacial entre capas, de acuerdo con la compatibilidad entre los respectivos materiales [209]. En la *Tabla 3-3* se destaca un incremento cercano al 50% en la resistencia al pelado entre PBOC-0 y PBOC-2; sin embargo, este aumento no fue estadísticamente significativo. Por otro lado, el aumento de la resistencia al pelado entre PBOC-2 y PBOC-4 fue de aproximadamente un 200 %, lo que resultó en una diferencia estadísticamente significativa entre las otras dos formulaciones. Estos cambios sugieren que las moléculas anfifílicas de capsaicina presentes en la OC se incorporaron con éxito a la película de almidón, promoviendo la unión entre el almidón (hidrofílico) y el PLA (hidrofóbico).

De acuerdo a los resultados obtenidos, es posible afirmar que la fuerza de pelado aumenta a medida que aumenta la concentración de OC en la capa de almidón porque la OC está actuando como agente interfacial. Estos resultados son consistentes con los observados en los análisis FTIR y SEM. En consecuencia, es posible que el aumento de la resistencia al pelado se deba a la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo o carbonilo de la OC, los grupos hidroxilo del almidón y los grupos carbonilo del PLA. Wang, *et al.* [210] informaron que el grupo amida polar (presente en la capsaicina y la dihidrocapsaicina) podría formar enlaces de hidrógeno entre el almidón y los poliésteres.

3.12. CONTENIDO DE CAPSAICINOIDES TOTALES (CT)

El chile tiene una alta capacidad antioxidante y representa una excelente fuente de vitamina A, C, E, carotenoides y capsaicinoides [211]. El sabor picante del chile se debe a los capsaicinoides. La capsaicina y la dihidrocapsaicina son los capsaicinoides más abundantes de los pimientos picantes y representan alrededor del 90 % de los capsaicinoides totales [212]. Los capsaicinoides son capaces de prevenir la oxidación de lípidos [213]. La *Figura 3-12* indica el contenido de capsaicinoides totales (CT) presentes en las películas bicapa.

PBOC-2 y PBOC-4 presentaron 0.29 ± 0.01 y 0.62 ± 0.01 mg de capsaicinoides totales por g de película, respectivamente. Se puede observar que PBOC-4 tuvo un 213.79 % más de CT que PBOC-2. Por otra parte, no se detectaron CT en PBOC-0 al ser la muestra control.

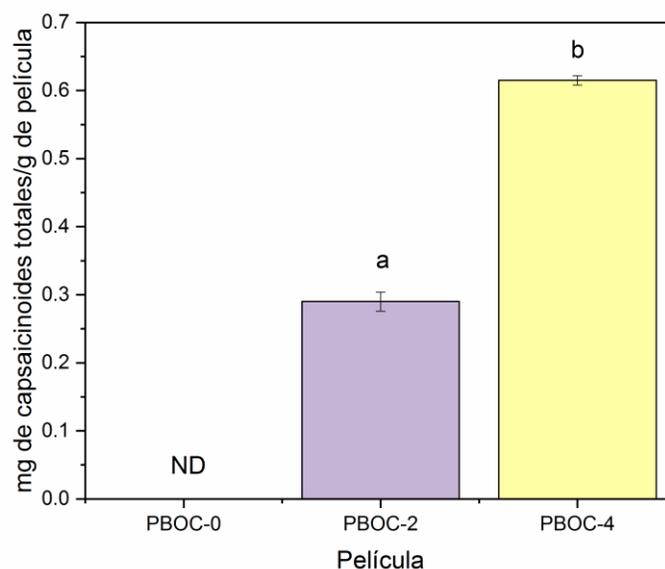


Figura 3-12 Contenido de capsaicinoides totales en las películas bicapa. *ND = No detectado

Reilly, *et al.* [214] reportaron concentraciones de capsaicinoides totales para varias muestras de oleoresina *Capsicum* que van desde 0.80 hasta 131.00 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$, siendo los componentes principales capsaicina, dihidrocapsaicina, norhidrocapsaicina y homocapsaicina. La capacidad antioxidante de la OC depende en gran medida del contenido y la concentración de capsaicinoides totales presentes su composición [215].

3.13. CONTENIDO DE COMPUESTOS FENÓLICOS TOTALES (CFT) Y CAPACIDAD ANTIOXIDANTE DPPH

Se ha demostrado que los capsaicinoides no son las únicas moléculas responsables de la actividad antioxidante de la OC [216]. Dentro de su composición, la OC también presenta diversos compuestos fenólicos como polifenoles, flavonoides y carotenoides con potencial antioxidante [217], ya que reaccionan con los radicales libres y los inactivan [218]. Dentro de este grupo, los flavonoides son considerados los compuestos de mayor actividad [219]. Asimismo, los carotenoides que confieren el color rojo a los frutos también inactivan los radicales libres con una potencia superior al β -caroteno; entre ellos se encuentran los carotenoides oxigenados como la capsantina, capsorubina y criptosantina, exclusivos del género *Capsicum* [220]. La *Figura 3-13* indica el contenido de compuestos fenólicos totales en las películas bicapa.

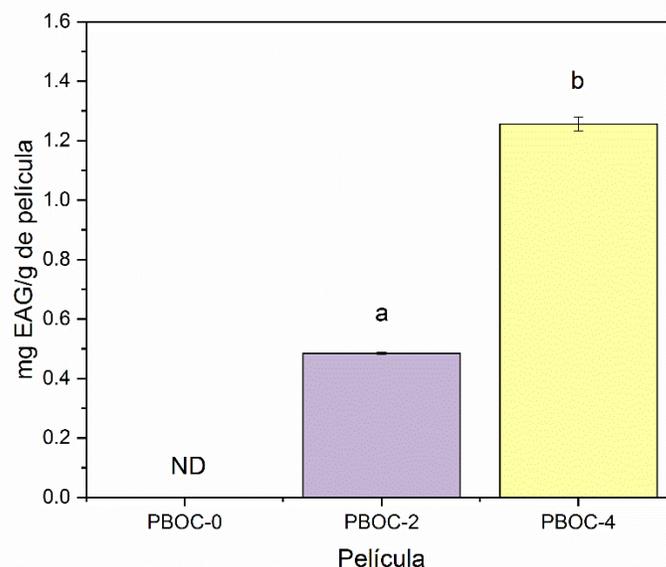


Figura 3-13 Contenido de compuestos fenólicos totales (CFT) en las películas bicapa. *ND = No detectado

PBOC-2 y PBOC-4 presentaron 0.49 ± 0.002 y 1.26 ± 0.023 mg EAG por g de película, respectivamente. Se puede observar que PBOC-4 tuvo un 257.14 % más de CFT que PBOC-2. Por otra parte, no se detectaron CFT en PBOC-0 al ser la muestra control. Rodríguez-Maturino, *et al.* [221] analizaron el contenido fenólico total de extractos de chile chiltepín (*Capsicum annuum* var. *glabriusculum*) y chile habanero (*Capsicum chinense*), en la evaluación de la actividad antioxidante, los resultados revelaron que el chile Chiltepín presentó 11.10 ± 1.6 mg de EAG por g de peso seco, mientras que el chile Habanero presentó 8.20 ± 0.6 mg de EAG por g de peso seco. Por otra parte, de Aguiar, *et al.* [222] analizaron el contenido fenólico total de extractos de pimiento biquinho (*Capsicum chinense*), reportando valores entre 23.8 y 31.5 mg EAG por gramo de extracto. Los principales componentes encontrados fueron ácidos hidroxibenzoicos, ácidos hidroxicinámicos, flavonoides y glucósidos. Los resultados del contenido de compuestos fenólicos totales en las películas con oleoresina *Capsicum* indican su gran potencial como antioxidantes naturales en el envasado de alimentos.

Por otra parte, los métodos de determinación de la actividad antioxidante se basan en comprobar cómo un agente oxidante induce daño oxidativo a un sustrato oxidable, daño que es inhibido o reducido en presencia de un antioxidante. Esta inhibición es proporcional a la actividad antioxidante del compuesto o la muestra [223]. Un método muy usado se basa en la estabilidad del radical DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazilo) la cual se atribuye a la deslocalización del electrón desapareado, esta deslocalización también le otorga una coloración violeta. Cuando una disolución de DPPH entra en contacto con una sustancia que puede donar un átomo de hidrógeno o con otra especie radical ($R\cdot$) se produce la forma reducida DPPH-H ó DPPH-R con la consecuente pérdida del color y por lo tanto la pérdida de la absorbancia [224]. La *Figura 3-14* indica la capacidad antioxidante DPPH de las películas bicapa.

PBOC-0, PBOC-2 y PBOC-4 presentaron valores de capacidad antioxidante de 31.86 ± 0.00 , 58.86 ± 0.67 y 102.83 ± 2.12 μ Mol trolox por g de película, respectivamente. Esto representa un aumento del 184.75 % entre PBOC-0 y PBOC-2, y un aumento de 322.76 % entre PBOC-0 y PBOC-4. Se observó que PBOC-0 (película bicapa sin OC), muestra actividad de inhibición del radical DPPH, lo que indicaría que el PLA presenta, en cierta medida, carácter antioxidante. Esta aparente capacidad antioxidante del PLA podría deberse a que el polímero ha sufrido un cierto grado de degradación termodinámica, dando lugar a la rotura de cadenas y a la formación de ácido láctico residual, el cual aportaría cierto carácter antioxidante a la película [225]. Munteanu, *et al.* [226] reportaron un fenómeno similar, la actividad antioxidante del PLA fue atribuida al ácido láctico residual.

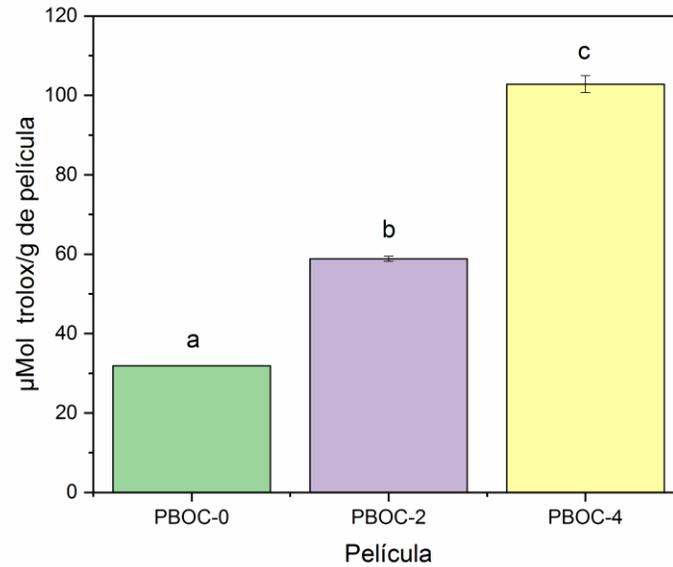


Figura 3-14 Capacidad antioxidante DPPH de las películas bicapa

Sora, *et al.* [227] investigaron la actividad antioxidante en seis tipos de chiles del género *Capsicum*: *C. annuum*, *C. baccatum* var. *pendulum*, *C. chinense* y *C. frutescens*, reportando valores entre 2.24 y 16.26 $\mu\text{Mol Trolox}$ por g de muestra. Por otro lado Moo-Huchin, *et al.* [155], evaluaron la actividad antioxidante de frutos típicos cultivados en Yucatán, México, mediante el ensayo DPPH. Algunas de las frutas con mayor capacidad antioxidante fueron mamoncillo, caimito, jocote, marañón amarillo, zapote blanco, ilama, anona morada, nance y chirimoya, reportando valores entre 322.36 y 380.66 $\mu\text{Mol Trolox}$ por 100 g peso fresco.

CONCLUSIONES

En este trabajo se prepararon películas bicapa de almidón-poli(ácido láctico) (PLA) obtenidas por proceso moldeo en solución incorporando a la capa de almidón diferentes concentraciones (0, 2 y 4 % p/p) de oleorresina *Capsicum* (OC) como un agente interfacial para mejorar la adherencia entre ambas películas.

Se pudo confirmar mediante HPLC que los capsaicinoides presentes en mayor proporción en la OC fueron la capsaicina y la dihidrocapsaicina, cuya concentración fue de 14.73 mg/mL y 6.28 mg/mL, respectivamente.

Se pudieron identificar los componentes orgánicos de la oleorresina *Capsicum* (capsaicina y dihidrocapsaicina) mediante espectrometría UV-visible, debido a la presencia de una banda de absorción, observada a una longitud de onda máxima de 280 nm. Las bandas de absorción de los demás constituyentes orgánicos (carotenoides, aceites esenciales, entre otros) también pudieron ser visualizadas en el rango 400-500 nm del espectro.

Los grupos funcionales orgánicos que componen la oleorresina *Capsicum* fueron caracterizados mediante la técnica espectroscópica de infrarrojo. En las películas bicapa almidón-PLA, se pudo observar que la intensidad del pico de enlace –OH en las películas que contenían OC disminuyó a medida que la cantidad de OC aumentó, esto significa que se pueden formar enlaces H inter e intramoleculares entre los grupos –OH o –C=O fenólicos de la OC y los grupos –OH del almidón, ya que los enlaces por puentes de hidrógeno intra e intermoleculares debilitan los enlaces que participan en su formación. Estos cambios sugieren que las moléculas de capsaicina de la OC se incorporaron con éxito a la matriz de la película.

El análisis de degradación térmica reveló que la presencia de OC en las películas bicapa les confiere una ligera mejoría en su estabilidad térmica, atribuible a que la materia orgánica que contiene se degrada a temperaturas superiores a las del almidón y PLA.

En el análisis calorimétrico diferencial de barrido no se observó algún cambio en la T_g en las películas bicapa por la incorporación de la OC. Sin embargo, se pudo notar una tendencia decreciente a mayores concentraciones de OC en la entalpía de cristalización y fusión, indicando una menor cristalinidad.

Las películas bicapa mostraron una buena transparencia y la incorporación de OC le confiere la capacidad de absorber parcialmente las radiaciones UV, lo que la hace adecuada para el envasado de productos alimenticios sensibles a la luz, ya que la luz ultravioleta provoca fácilmente la oxidación de los lípidos y el deterioro de los alimentos.

La adición de la capa PLA a las películas de almidón con o sin OC mejora significativamente sus propiedades de barrera contra el vapor de agua. Aunque existe una ligera tendencia en la disminución de PVA en las películas bicapa con la incorporación de mayor concentración de OC, esta no modificó significativamente la PVA.

El análisis morfológico confirmó que la adición de OC en mayores concentraciones en la película de almidón mejoró la adherencia entre ambos polímeros, mejorando la tensión interfacial y por tanto cumpliendo la función de agente interfacial.

Aunque la incorporación de la OC en la matriz de almidón no parecer haber presentado una diferencia significativa en la resistencia a tensión, módulo elástico y alargamiento a la rotura de las películas bicapa, sí hubo una mejoría significativa en la adhesión de ambas capas, la cual pudo constatarse en la resistencia de pelado, la resistencia incrementó a medida que aumentó la concentración de OC en la capa de almidón. Estos resultados fueron consistentes con los análisis de FTIR y SEM, atribuyendo el incremento de la resistencia al pelado a la formación de puentes de hidrógeno entre la OC, almidón y PLA.

La actividad de eliminación de radicales DPPH de la OC está altamente correlacionada con los compuestos bioactivos (capsaicinoides, carotenoides, flavonoides y fenoles totales).

De acuerdo a los resultados obtenidos, la utilización de OC como agente interfacial es una interesante opción para mejorar la adherencia de películas bicapa almidón-PLA, además tiene un gran potencial como antioxidante natural en el envasado activo de alimentos.

REFERENCIAS

- [1] S. H. Kamarudin, M. Rayung, F. Abu, *et al.* A review on antimicrobial packaging from biodegradable polymer composites, *Polymers* 14:174, 2022. <https://doi.org/10.3390/polym14010174>
- [2] P. Rai, S. Mehrotra, S. Priya, *et al.* Recent advances in the sustainable design and applications of biodegradable polymers, *Bioresour. Technol.* 325:124739, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124739>
- [3] J. Muller, C. González-Martínez, A. Chiralt. Combination of poly (lactic) acid and starch for biodegradable food packaging, *Materials* 10:952, 2017. <https://doi.org/10.3390/ma10080952>
- [4] Official Journal of the European Union. Commission communication on the results of the risk evaluation and the risk reduction strategies for the substances: Piperazine; Cyclohexane; Methylenediphenyl diisocyanate; But-2-yne-1,4-diol; Methyloxirane; Aniline; 2-Ethylhexylacrylate; 1,4-Dichlorobenzene; 3,5-dinitro-2,6-dimethyl-4-tert-butylacetophenone; Di-(2-ethylhexyl)phthalate; Phenol; 5-tert-butyl-2,4,6-trinitro-m-xylene, 2008.
- [5] N. Gürler, S. Paşa, H. Temel. Silane doped biodegradable starch-PLA bilayer films for food packaging applications: Mechanical, thermal, barrier and biodegradability properties, *J Taiwan Inst Chem Eng* 123:261-271, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.05.030>
- [6] M. Chen, X. Yan, M. Cheng, *et al.* Preparation, characterization and application of poly (lactic acid)/corn starch/eucalyptus leaf essential oil microencapsulated active bilayer degradable film, *Int. J. Biol. Macromol.* 195:264-273, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.12.023>
- [7] E. Hernández-García, M. Vargas, A. Chiralt. Starch-polyester bilayer films with phenolic acids for pork meat preservation, *Food Chem.* 385:132650, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132650>
- [8] J. J. Koh, X. Zhang, C. He. Fully biodegradable Poly (lactic acid)/Starch blends: A review of toughening strategies, *Int. J. Biol. Macromol.* 109:99-113, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.12.048>
- [9] A. A. Martínez Guzmán, Obtención de Oleorresina Capsicum a partir de chiles jalapeños frescos enteros, Tesis de Licenciatura, Departamento de Ingeniería Química y Alimentos, Universidad de las Américas Puebla, Cholula, Puebla, México, 2007.

- [10] S. Basith, M. Cui, S. Hong, *et al.* Harnessing the therapeutic potential of capsaicin and its analogues in pain and other diseases, *Molecules* 21:966, 2016. <https://doi.org/10.3390/molecules21080966>
- [11] A. Topuz, F. Ozdemir. Assessment of carotenoids, capsaicinoids and ascorbic acid composition of some selected pepper cultivars (*Capsicum annuum L.*) grown in Turkey, *J Food Compost Anal* 20:596-602, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2007.03.007>
- [12] N. Kozukue, J.-S. Han, E. Kozukue, *et al.* Analysis of eight capsaicinoids in peppers and pepper-containing foods by high-performance liquid chromatography and liquid chromatography–mass spectrometry, *J. Agric. Food. Chem.* 53:9172-9181, 2005. <https://doi.org/10.1021/jf050469j>
- [13] J. C. Cedrón. La capsaicina, *PUCP* 27:7-8, 2013.
- [14] N. Sharma, H. T. Phan, T. Yoda, *et al.* Effects of capsaicin on biomimetic membranes, *Biomimetics* 4:17, 2019. <https://doi.org/10.3390/biomimetics4010017>
- [15] US Food and Drug Administration. CFR-Code of Federal Regulations Title 21, 2022.
- [16] A. Monroy-Vázquez, A. Totosaus, L. González-González, *et al.* Antioxidantes I. Chile ancho (*Capsicum annum L. grossum sendt.*) y romero (*Rosmarinus officinalis L.*) como fuentes naturales de antioxidantes, *Ciencia y Tecnología* 6:112-116, 2007.
- [17] T. Cerón-Carrillo, R. Munguía-Pérez, S. García, *et al.* Actividad antimicrobiana de extractos de diferentes especies de chile (*capsicum*), *RelbCI* 1:213-221, 2014.
- [18] ASTM D6400-21, Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities, West Conshohocken, PA, USA, 2021.
- [19] M. Lackner, "Bioplastics", en *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* John Wiley & Sons, Inc, New York, 2015.
- [20] W. D. Callister, D. G. Rethwisch, *Ciencia e ingeniería de materiales*. Reverté, 2020.
- [21] European Bioplastics, "What are bioplastics?. Material types, terminology, and labels – an introduction," Consultado en: Enero, 2023 [Online]. Disponible en: https://docs.european-bioplastics.org/publications/fs/EuBP_FS_What_are_bioplastics.pdf
- [22] J.-L. Wertz, P. Mengal, S. Perez, *Biomass in the Bioeconomy: Focus on the EU and US*. CRC Press, 2022.
- [23] L. Matsakas, Q. Gao, S. Jansson, *et al.* Green conversion of municipal solid wastes into fuels and chemicals, *Electron. J. Biotechnol.* 26:69-83, 2017.

- [24] I. S. Sidek, S. F. S. Draman, S. R. S. Abdullah, *et al.* Current development on bioplastics and its future prospects: an introductory review, *iTechMAG* 1:03-08, 2019.
- [25] G. Ross, S. Ross, B. J. Tighe, "Bioplastics: new routes, new products", en *Brydson's Plastics Materials*, M. Gilbert, Ed.; 8th ed.; Elsevier Science, 2016, pp. 631-652.
- [26] G. Kaur, K. Uisan, K. L. Ong, *et al.* Recent trends in green and sustainable chemistry & waste valorisation: rethinking plastics in a circular economy, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 9:30-39, 2018.
- [27] S. A. Ashter, *Introduction to bioplastics engineering*. William Andrew, 2016.
- [28] M. Van den Oever, K. Molenveld, M. van der Zee, *et al.*, *Bio-based and biodegradable plastics: facts and figures: focus on food packaging in the Netherlands*. (no. 1722). Wageningen Food & Biobased Research, 2017.
- [29] N. Peelman, P. Ragaert, B. De Meulenaer, *et al.* Application of bioplastics for food packaging, *Trends Food Sci Technol* 32:128-141, 2013.
- [30] L. Liu. Bioplastics in food packaging: Innovative technologies for biodegradable packaging, *San Jose State University Packaging Engineering* 13:1348-1368, 2006.
- [31] Á. Gil Hernandez, *Tratado de nutrición: Composición y Calidad Nutritiva de los Alimentos*. Editorial Médica Panamericana, 2010.
- [32] L. A. Bello Pérez, O. Paredes López. El almidón: lo comemos, pero no lo conocemos, *Ciencia: Revista de la Academia Mexicana de Ciencias* 50:29-33, 1999.
- [33] B. Becerra Aguilar, J. d. J. Rivera Prado, J. d. J. Vargas Radillo, *et al.*, *Procesos de la elaboración del papel para la producción del cartón corrugado*. 1a ed. Universidad Don Bosco, San Salvador, El Salvador, 2014, p. 196.
- [34] M. R. Monroy-Arellano, S. De La Espriella-Angarita, A. Herrera-Barros, *et al.* Modificación química de almidones mediante reacciones de esterificación y su potencial uso en la industria cosmética, *Archivos Venezolanos de Farmacología y Terapéutica* 39:620-629, 2020. <https://doi.org/10.5281/zenodo.4263410>
- [35] D. R. Lineback. The starch granule: organization and properties, *Bakers Digest (USA)* 1984.
- [36] A. Guilbot, C. Mercier. Starch, *The polysaccharides* 3:209-282, 1985.
- [37] C. E. Millán Testa, Estudios estructurales y moleculares del almidón de fuentes no convencionales: mango (*Mangifera indica* L.), plátano (*Musa paradisíaca*) y okenia (*Okenia hypogaea*), Tesis de Maestría, Departamento de Desarrollo Tecnológico, Instituto Politécnico Nacional, Yautepec, Morelos, México, 2008.

- [38] J. C. Agustiniano-Osornio, R. A. González-Soto, E. Flores-Huicochea, *et al.* Resistant starch production from mango starch using a single-screw extruder, *Journal of the Science of Food and Agriculture* 85:2105-2110, 2005.
- [39] E. Pérez-Pacheco, V. Moo-Huchin, R. Estrada-León, *et al.* Isolation and characterization of starch obtained from *Brosimum alicastrum* Swarts Seeds, *Carbohydrate polymers* 101:920-927, 2014.
- [40] R. J. Estrada-León, V. M. Moo-Huchin, C. R. Ríos-Soberanis, *et al.* The effect of isolation method on properties of parota (*Enterolobium cyclocarpum*) starch, *Food Hydrocolloids* 57:1-9, 2016.
- [41] C. G. Biliaderis. The structure and interactions of starch with food constituents, *Canadian journal of physiology and pharmacology* 69:60-78, 1991.
- [42] C. Knutson, M. Grove. Rapid method for estimation of amylose in maize starches, *Cereal Chemistry* 71:469-471, 1994.
- [43] J. Guan, M. A. Hanna. Extruding foams from corn starch acetate and native corn starch, *Biomacromolecules* 5:2329-2339, 2004.
- [44] T. A. Geissman, *Principios de química orgánica*. 2a ed. Reverté, Barcelona, España, 1973.
- [45] L. Z. Wang, P. J. White. Structure and properties of amylose, amylopectin and Intermediate materials of oat starches, *Cereal Chemistry* 71:263-268, 1994.
- [46] L. F. Hood. Current concepts of starch structure, *Food Chem.* 13:109-121, 1982.
- [47] H. D. Belitz, W. Grosch, *Química de los alimentos*. 2a ed. Acribia, Zaragoza, España, 1992.
- [48] M. d. C. Figueroa Rodríguez, E. E. Urbina Maradiaga, "Modificación química del almidón de yuca" (entrecruzamiento con trimetafosfato de sodio), Tesis de Licenciatura, Escuela de Ingeniería de Alimentos, Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua, León, Nicaragua, 2001.
- [49] K. Torres Martínez, Optimización de la etapa de hidrólisis ácida en el proceso de fosfatación de almidón por extrusión para la encapsulación de aceite esencial de naranja, Tesis de Licenciatura, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca de Soto, Hidalgo, México, 2007.
- [50] E. B. Ibarra Hernández, J. F. Botero González, C. Cortés Amador, *Ingeniería de Tequilas*. 1a ed. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, 2010.
- [51] W. A. Luna Imbacuán, J. A. Mera Arroyo, Producción de dextrinas de yuca a partir de almidón nativo en la rallandería TODOYUCA ubicada en el corregimiento Pescador

- (Municipio de Caldono, Departamento del Cauca), Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Agropecuarias, Universidad del Cauca, Popoyán, Cauca, Colombia, 2006.
- [52] O. R. Fennema, *Química de los alimentos*. Acribia, Zaragoza, España, 2000.
- [53] R. C. Hosney, "Gelatinization phenomena of starch", en *Phase/State Transitions in Foods: Chemical, Structural and Rheological Changes*, vol. 13, M. A. Rao & R. W. Hartel, Eds.; Marcel Dekker, Inc., United States of America, 1998, pp. 95-110.
- [54] S. Badui, *Química de los Alimentos*. 4 ed. Pearson, México, 2006.
- [55] R. F. Tester, S. J. J. Debon. Annealing of starch—a review, *Int. J. Biol. Macromol.* 27:1-12, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(99\)00121-X](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(99)00121-X)
- [56] L. Slade, H. Levine, D. S. Reid. Beyond water activity: recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety, *Crit Rev Food Sci Nutr* 30:115-360, 1991. <https://doi.org/10.1080/10408399109527543>
- [57] P. Wilhelm Lagos, Comparación de la Cinética de Gelatinización de Almidón de Papa Mediante: DSC y Microscopía de Luz Polarizada, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Austral de Chile, Valdivia, Chile, 2016.
- [58] C. G. Biliaderis, T. J. Maurice, J. R. Vose. Starch gelatinization phenomena studied by differential scanning calorimetry, *J. Food Sci.* 45:1669-1674, 1980. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1980.tb07586.x>
- [59] A. Calzetta Resio, C. Suarez. Gelatinization kinetics of amaranth starch, *Int. J. Food Sci. Technol.* 36:441-448, 2001. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2621.2001.00478.x>
- [60] M. Fukuoka, K.-i. Ohta, H. Watanabe. Determination of the terminal extent of starch gelatinization in a limited water system by DSC, *J. Food Eng.* 53:39-42, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(01\)00137-6](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(01)00137-6)
- [61] H. Jacobs, J. A. Delcour. Hydrothermal modifications of granular starch, with retention of the granular structure: A review, *J. Agric. Food. Chem.* 46:2895-2905, 1998. <https://doi.org/10.1021/jf980169k>
- [62] C. A. Ojeda, M. P. Tolaba, C. Suárez. Modeling starch gelatinization kinetics of milled rice flour, *Cereal Chem.* 77:145-147, 2000. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.2000.77.2.145>
- [63] J.-L. Doublier, L. Choplin. A rheological description of amylose gelation, *Carbohydr. Res.* 193:215-226, 1989. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(89\)85120-1](https://doi.org/10.1016/0008-6215(89)85120-1)
- [64] C. G. Biliaderis. Non-equilibrium phase transitions of aqueous starch systems, *Adv Exp Med Biol* 251-273, 1991. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0664-9_14

- [65] S. G. Ring, P. Colonna, K. J. L'Anson, *et al.* The gelation and crystallisation of amylopectin, *Carbohydr. Res.* 162:277-293, 1987. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(87\)80223-9](https://doi.org/10.1016/0008-6215(87)80223-9)
- [66] D. J. Thomas, W. A. Atwell, *Starches*. (Eagan Press Handbook Series). 1999.
- [67] X. Z. Mo, Y. X. Zhong, J. Y. Pang, *et al.* Experimental investigation of the thermoplastic tapioca starch/sisal Fiber Composites, *Adv Mat Res* 221:586-591, 2011. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.221.586>
- [68] H. A. Pushpadass, D. B. Marx, M. A. Hanna. Effects of extrusion temperature and plasticizers on the physical and functional properties of starch films, *Starke* 60:527-538, 2008. <https://doi.org/10.1002/star.200800713>
- [69] S. Kalpakjian, S. R. Schmid, *Manufactura, ingeniería y tecnología*. 4ta ed. Pearson Educación, México, 2002, p. 1176.
- [70] T. H. McHugh, J. M. Krochta. Sorbitol-vs glycerol-plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation, *J. Agric. Food. Chem.* 42:841-845, 1994. <https://doi.org/10.1021/jf00040a001>
- [71] R. Shi, Q. Liu, T. Ding, *et al.* Ageing of soft thermoplastic starch with high glycerol content, *J. Appl. Polym. Sci.* 103:574-586, 2007. <https://doi.org/10.1002/app.25193>
- [72] J. J. G. Van Soest, S. H. D. Hulleman, D. De Wit, *et al.* Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity, *Carbohydr. Polym.* 29:225-232, 1996. [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(96\)00011-2](https://doi.org/10.1016/0144-8617(96)00011-2)
- [73] M. Zhai, F. Yoshii, T. Kume. Radiation modification of starch-based plastic sheets, *Carbohydr. Polym.* 52:311-317, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00292-8](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00292-8)
- [74] L. Averous, C. Fringant. Association between plasticized starch and polyesters: processing and performances of injected biodegradable systems, *Polym. Eng. Sci.* 41:727-734, 2001. <https://doi.org/10.1002/pen.10768>
- [75] L. Averous, N. Boquillon. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours, *Carbohydr. Polym.* 56:111-122, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2003.11.015>
- [76] L. Averous, C. Fringant, L. Moro. Starch-based biodegradable materials suitable for thermoforming packaging, *Starke* 53:368-371, 2001. [https://doi.org/10.1002/1521-379X\(200108\)53:8<368::AID-STAR368>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/1521-379X(200108)53:8<368::AID-STAR368>3.0.CO;2-W)
- [77] K. Miura, N. Kimura, H. Suzuki, *et al.* Thermal and viscoelastic properties of alginate/poly (vinyl alcohol) blends cross-linked with calcium tetraborate, *Carbohydr. Polym.* 39:139-144, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(98\)00162-3](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(98)00162-3)

- [78] R. A. de Graaf, A. P. Karman, L. P. B. M. Janssen. Material properties and glass transition temperatures of different thermoplastic starches after extrusion processing, *Starke* 55:80-86, 2003. <https://doi.org/10.1002/star.200390020>
- [79] K. Thitipraphunkul, D. Uttapap, K. Piyachomkwan, *et al.* A comparative study of edible canna (*Canna edulis*) starch from different cultivars. Part I. Chemical composition and physicochemical properties, *Carbohydr. Polym.* 53:317-324, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(03\)00081-X](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(03)00081-X)
- [80] J. J. G. Van Soest, P. Essers. Influence of amylose-amylopectin ratio on properties of extruded starch plastic sheets, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* 34:1665-1689, 1997. <https://doi.org/10.1080/10601329708010034>
- [81] J. J. G. Van Soest, S. H. D. Hulleman, D. De Wit, *et al.* Crystallinity in starch bioplastics, *Ind Crops Prod* 5:11-22, 1996. [https://doi.org/10.1016/0926-6690\(95\)00048-8](https://doi.org/10.1016/0926-6690(95)00048-8)
- [82] R. Ortega-Toro, A. Jiménez, P. Talens, *et al.* Effect of the incorporation of surfactants on the physical properties of corn starch films, *Food Hydrocoll.* 38:66-75, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.11.011>
- [83] S. Acosta, A. Jiménez, M. Cháfer, *et al.* Physical properties and stability of starch-gelatin based films as affected by the addition of esters of fatty acids, *Food Hydrocoll.* 49:135-143, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.03.015>
- [84] A. C. d. Souza, G. E. O. Goto, J. A. Mainardi, *et al.* Cassava starch composite films incorporated with cinnamon essential oil: Antimicrobial activity, microstructure, mechanical and barrier properties, *LWT* 54:346-352, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.06.017>
- [85] M. O. Nisperos-Carriedo, "Edible coatings and films based on polysaccharides", en *Edible coatings and films to improve food quality*, vol. 1CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 1994, pp. 322-323.
- [86] S. Chakraborty, B. Sahoo, I. Teraoka, *et al.* Solution properties of starch nanoparticles in water and DMSO as studied by dynamic light scattering, *Carbohydr. Polym.* 60:475-481, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.03.011>
- [87] O. Moreno, C. Pastor, J. Muller, *et al.* Physical and bioactive properties of corn starch-Buttermilk edible films, *J. Food Eng.* 141:27-36, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.05.015>
- [88] M. Shirai, M. Grossmann, S. Mali, *et al.* Development of biodegradable flexible films of starch and poly (lactic acid) plasticized with adipate or citrate esters, *Carbohydr. Polym.* 92:19-22, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.09.038>

- [89] R. Ortega-Toro, A. Jiménez, P. Talens, *et al.* Properties of starch–hydroxypropyl methylcellulose based films obtained by compression molding, *Carbohydr. Polym.* 109:155-165, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.03.059>
- [90] F. Versino, O. V. López, M. A. García. Sustainable use of cassava (*Manihot esculenta*) roots as raw material for biocomposites development, *Ind Crops Prod* 65:79-89, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.11.054>
- [91] M. L. Sanyang, S. M. Sapuan, M. Jawaid, *et al.* Development and characterization of sugar palm starch and poly (lactic acid) bilayer films, *Carbohydr. Polym.* 146:36-45, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.03.051>
- [92] E. d. M. Teixeira, A. A. Curvelo, A. C. Corrêa, *et al.* Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly (lactic acid), *Ind Crops Prod* 37:61-68, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.11.036>
- [93] O. Lopez, M. A. Garcia, M. A. Villar, *et al.* Thermo-compression of biodegradable thermoplastic corn starch films containing chitin and chitosan, *LWT* 57:106-115, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.01.024>
- [94] N. L. Tai, R. Adhikari, R. Shanks, *et al.* Flexible starch-polyurethane films: Physiochemical characteristics and hydrophobicity, *Carbohydr. Polym.* 163:236-246, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.01.082>
- [95] A. C. Bertolini, "Trends in starch applications", en *Starches: characterization, properties, and applications*, A. C. Bertolini, Ed.; CRC Press, Boca Ratón, Florida, USA, 2009, pp. 1-19.
- [96] D. Lafargue, Etude et élaboration de films à base de polysaccharides pour la fabrication de gélules pharmaceutiques, Tesis de Doctorado, Université de Nantes, Nantes, Francia, 2007.
- [97] W. Jarowenko, "Starch Based Adhesives", en *Handbook of Adhesives*, I. Skeist, Ed.; 2nd ed.; Van Nostrand Reinhold Co., New York, NY, USA, 1977, pp. 192-211.
- [98] R. L. Whistler, J. N. BeMiller, E. F. Paschall, *Starch: chemistry and technology*. Academic Press, 2012.
- [99] D. Thomas, W. Atwell, *Starches*. (Handbook Series). Eagan Press, St. Paul, Minnesota, USA, 1999.
- [100] Q. Yan, H. Hou, P. Guo, *et al.* Effects of extrusion and glycerol content on properties of oxidized and acetylated corn starch-based films, *Carbohydr. Polym.* 87:707-712, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.048>

- [101] A. García-Alonso, A. Jiménez-Escrig, N. Martín-Carrón, *et al.* Assessment of some parameters involved in the gelatinization and retrogradation of starch, *Food Chem.* 66:181-187, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(98\)00261-1](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(98)00261-1)
- [102] A. Abd Karim, M. Norziah, C. Seow. Methods for the study of starch retrogradation, *Food Chem.* 71:9-36, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(00\)00130-8](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(00)00130-8)
- [103] A. C. Bertolini, *Biopolymers technology*. Cultura Acadêmica, São Paulo, Brasil, 2007.
- [104] A. Scott. Nanoscale starch challenges silica in fuel-efficient 'green' tires, *Chem. Week* 164:15-26, 2002.
- [105] A. A. Relaño Pastor, Estudio comparativo de piezas de ABS y PLA procesadas mediante modelado por deposición fundida, Tesis de Licenciatura, Departamento de Ciencia e Ingeniería de los Materiales e Ingeniería Química, Universidad Carlos III de Madrid, Madrid, España, 2013.
- [106] R. A. Auras, L.-T. Lim, S. E. Selke, *et al.*, *Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications*. John Wiley & Sons, 2011.
- [107] A. Rossa Sierra, F. J. González Madariaga, J. F. Gómez Gómez, *et al.*, Diseño y desarrollo de productos a base de compuestos formados por residuos de fibra de agave y bioplástico, presentado en el Congreso Internacional de Investigación en Tecnologías Estratégicas de Academia Journals, Villa de Álvarez, Colima, México, 2016.
- [108] V. Siracusa, I. Blanco, S. Romani, *et al.* Poly (lactic acid)-modified films for food packaging application: Physical, mechanical, and barrier behavior, *J. Appl. Polym. Sci.* 125:E390-E401, 2012. <https://doi.org/10.1002/app.36829>
- [109] L. Avérous, "Polylactic acid: synthesis, properties and applications", en *Monomers, polymers and composites from renewable resources*, A. Gandini & M. Naceur Belgacem, Eds.; Elsevier, 2008, pp. 433-450.
- [110] M. F. Valero-Valdivieso, Y. Ortegón, Y. Uscategui. Biopolímeros: avances y perspectivas, *Dyna* 80:171-180, 2013.
- [111] F. Zuluaga. Algunas aplicaciones del ácido poli-L-láctico, *Revista Acad. Colomb. Ci. Exact.* 37:125-142, 2013.
- [112] P. Atkins, *Las moléculas de Atkins*. Ediciones AKAL, Madrid, España, 2007.
- [113] A. Södergård, M. Stolt. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, *Prog. Polym. Sci.* 27:1123-1163, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00012-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00012-6)

- [114] R. Auras, B. Harte, S. Selke. An overview of polylactides as packaging materials, *Macromol. Biosci.* 4:835-864, 2004. <https://doi.org/10.1002/mabi.200400043>
- [115] D. Garlotta. A literature review of poly (lactic acid), *J. Polym. Environ.* 9:63-84, 2001. <https://doi.org/10.1023/A:1020200822435>
- [116] Y. Doi, A. Steinbüchel, *Biopolymers, Applications and Commercial Products–Polyesters III*. Weiheim: Wiley-VCH, 2002.
- [117] Z. Chi, "Biodegradable Polyesters: Synthesis, Properties, Applications", en *Biodegradable polyesters*, S. Fakirov, Ed.; John Wiley & Sons, 2015, pp. 1-24.
- [118] M. Jamshidian, E. A. Tehrany, M. Imran, *et al.* Poly-lactic acid: production, applications, nanocomposites, and release studies, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 9:552-571, 2010. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x>
- [119] R. A. Auras, S. P. Singh, J. J. Singh. Evaluation of oriented poly (lactide) polymers vs. existing PET and oriented PS for fresh food service containers, *Packag. Technol. Sci.* 18:207-216, 2005. <https://doi.org/10.1002/pts.692>
- [120] C.-C. Chen, J.-Y. Chueh, H. Tseng, *et al.* Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends, *Biomaterials* 24:1167-1173, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00466-0](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00466-0)
- [121] D. C. Bastos, A. E. Santos, M. L. da Silva, *et al.* Hydrophobic corn starch thermoplastic films produced by plasma treatment, *Ultramicroscopy* 109:1089-1093, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2009.03.031>
- [122] M. Turalija, S. Bischof, A. Budimir, *et al.* Antimicrobial PLA films from environment friendly additives, *Compos. B. Eng.* 102:94-99, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.07.017>
- [123] R. Acioli-Moura, X. S. Sun. Thermal degradation and physical aging of poly (lactic acid) and its blends with starch, *Polym. Eng. Sci.* 48:829-836, 2008. <https://doi.org/10.1002/pen.21019>
- [124] W. Phetwarotai, P. Potiyaraj, D. Aht-Ong. Characteristics of biodegradable polylactide/gelatinized starch films: Effects of starch, plasticizer, and compatibilizer, *J. Appl. Polym. Sci.* 126:E162-E172, 2012. <https://doi.org/10.1002/app.36736>
- [125] H. Wang, X. Sun, P. Seib. Mechanical properties of poly (lactic acid) and wheat starch blends with methylenediphenyl diisocyanate, *J. Appl. Polym. Sci.* 84:1257-1262, 2002. <https://doi.org/10.1002/app.10457>

- [126] M. A. Huneault, H. Li. Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends, *Polymer* 48:270-280, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.11.023>
- [127] V. H. Orozco, W. Brostow, W. Chonkaew, *et al.*, "Preparation and characterization of poly (Lactic acid)-g-maleic anhydride+ starch blends," in *Macromolecular symposia*, vol. 277, no. 1: Wiley Online Library, 2009, pp. 69-80.
- [128] Y. Zuo, J. Gu, L. Yang, *et al.* Preparation and characterization of dry method esterified starch/polylactic acid composite materials, *Int. J. Biol. Macromol.* 64:174-180, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.11.026>
- [129] B. Ayana, S. Suin, B. Khatua. Highly exfoliated eco-friendly thermoplastic starch (TPS)/poly (lactic acid)(PLA)/clay nanocomposites using unmodified nanoclay, *Carbohydr. Polym.* 110:430-439, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.024>
- [130] P. Jariyasakoolroj, S. Chirachanchai. Silane modified starch for compatible reactive blend with poly (lactic acid), *Carbohydr. Polym.* 106:255-263, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.018>
- [131] J. Muller, C. González-Martínez, A. Chiralt. Poly (lactic acid) (PLA) and starch bilayer films, containing cinnamaldehyde, obtained by compression moulding, *Eur. Polym. J.* 95:56-70, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.07.019>
- [132] N. Le Bolay, A. Lamure, N. G. Leis, *et al.* How to combine a hydrophobic matrix and a hydrophilic filler without adding a compatibilizer–Co-grinding enhances use properties of Renewable PLA–starch composites, *Chem. Eng. Process.* 56:1-9, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2012.03.005>
- [133] X. Zhou, R. Yang, B. Wang, *et al.* Development and characterization of bilayer films based on pea starch/polylactic acid and use in the cherry tomatoes packaging, *Carbohydr. Polym.* 222:114912, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.05.042>
- [134] D. Myers, *Surfactant science and technology*. John Wiley & Sons, 2020.
- [135] D. Lombardo, M. A. Kiselev, S. Magazù, *et al.* Amphiphiles self-assembly: basic concepts and future perspectives of supramolecular approaches, *Adv. Condens. Matter Phys.* 2015: 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/151683>
- [136] J.-L. Salager, Á. Fernández, *Fenómenos interfaciales: Generalidades sobre surfactantes*. 1 ed. Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, 2004.
- [137] M. J. Rosen, J. T. Kunjappu, *Surfactants and interfacial phenomena*. John Wiley & Sons, 2012.

- [138] J. M. Macarulla, A. Marino, *Bioquímica Cuantitativa: Volumen I: Cuestiones Sobre Biomoléculas*. Reverté, 1994.
- [139] D. J. McClements, *Food emulsions: principles, practices, and techniques*. CRC press, Florida, 2004.
- [140] E. Ruckenstein. Thermodynamic insights on macroemulsion stability, *Adv. Colloid Interface Sci.* 79:59-76, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00079-7](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00079-7)
- [141] L. L. Schramm, *Emulsions, foams, and suspensions: fundamentals and applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
- [142] L. M. Osorio-Barraza, S. Manzur-Valdespino, Q. Y. Zafra-Rojas, et al. Composición y aplicaciones clínicas de especies de chiles (*Capsicum* spp.) domesticados, *Educación y Salud Boletín Científico Instituto de Ciencias de la Salud Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo* 10:249-257, 2021. <https://doi.org/10.29057/icsa.v10i19.7183>
- [143] M. Restrepo Gallego. Oleorresinas de capsicum en la industria alimentaria, *Rev. Lasallista Investig.* 3: 2006.
- [144] W. A. Watson, K. R. Stremel, E. J. Westdorp. Oleoresin capsicum (Cap-Stun) toxicity from aerosol exposure, *Ann Pharmacother* 30:733-735, 1996. <https://doi.org/10.1177/106002809603000704>
- [145] C. Larenas, L. Rivadeneira, P. Yáñez, et al. Características morfológicas y de concentración de capsaicina en cinco especies nativas del género *Capsicum* cultivadas en Ecuador, *Lgr* 22:12-32, 2015. <https://doi.org/10.17163/lgr.n22.2015.02>
- [146] L. Cerecedo Cruz, Actividad antioxidante y antimicrobiana de oleorresinas de chile chipotle (*Capsicum annum*) elaboradas con aceite de aguacate, Tesis de Maestría, Instituto de Ciencias Básicas, Universidad Veracruzana, Xalapa-Enríquez, Veracruz, México, 2016.
- [147] N. J. Gavilán Guillén, Efecto de presión y temperatura en extracción por CO₂-supercrítico y etanol en capsaicinoides de venas de ají panca (*Capsicum chinense*), Tesis de Licenciatura, Facultad de Ingeniería en Industrias Alimentarias, Universidad Nacional del Centro del Perú, Huancayo, Perú, 2016.
- [148] D. E. Henderson, A. M. Slickman, S. K. Henderson. Quantitative HPLC determination of the antioxidant activity of capsaicin on the formation of lipid hydroperoxides of linoleic acid: a comparative study against BHT and melatonin, *J. Agric. Food. Chem.* 47:2563-2570, 1999. <https://doi.org/10.1021/jf980949t>

- [149] J. P. Colli Pacheco, Estudio del efecto del contenido y tamaño de partículas de la testa de la semilla del fruto de pich (*Enterolobium cyclocarpum*) sobre las propiedades de un almidón termoplástico a base de dicho fruto, Tesis de Maestría, Posgrado en Materiales Poliméricos, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Mérida, Yucatán, México, 2018.
- [150] ASTM E96-95, Standard Test Method for Water Vapor Transmission of Materials, West Conshohocken, PA, USA, 2017.
- [151] ASTM D882-18, Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, West Conshohocken, PA, USA, 2018.
- [152] ASTM D638-14, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, West Conshohocken, PA, USA, 2022.
- [153] ASTM D1876-08, Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test), West Conshohocken, PA, USA, 2015.
- [154] J. Pino, M. González, L. Ceballos, *et al.* Characterization of total capsaicinoids, colour and volatile compounds of Habanero chilli pepper (*Capsicum chinense* Jack.) cultivars grown in Yucatan, *Food Chem.* 104:1682-1686, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.12.067>
- [155] V. M. Moo-Huchin, I. Estrada-Mota, R. Estrada-León, *et al.* Determination of some physicochemical characteristics, bioactive compounds and antioxidant activity of tropical fruits from Yucatan, Mexico, *Food Chem.* 152:508-515, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.12.013>
- [156] P. G. Hoffman, M. C. Lego, W. G. Galetto. Separation and quantitation of red pepper major heat principles by reverse-phase high-pressure liquid chromatography, *J. Agric. Food. Chem.* 31:1326-1330, 1983. <https://doi.org/10.1021/jf00120a044>
- [157] M. D. Collins, L. M. Wasmund, P. W. Bosland. Improved method for quantifying capsaicinoids in *Capsicum* using high-performance liquid chromatography, *HortScience* 30:137-139, 1995. <https://doi.org/10.21273/HORTSCI.30.1.137>
- [158] L. Koleva-Gudeva, S. Mitrev, V. Maksimova, *et al.* Content of capsaicin extracted from hot pepper (*Capsicum annuum* ssp. *microcarpum* L.) and its use as an ecopesticide, *Hem. Ind.* 67:671-675, 2013. <https://doi.org/10.2298/HEMIND120921110K>
- [159] M. G. Valencia-Cordova, Á. Suárez-Jacobo, N. del Socorro Cruz-Cansino, *et al.* Capsaicin, dihydrocapsaicin content and antioxidants properties of habanero pepper (*Capsicum*

- chinense* Jacq.) Oleoresin during storage, *Emir J Food Agric* 583-588, 2021. <https://doi.org/10.9755/ejfa.2021.v33.i7.2719>
- [160] O. L. Hoyos Saavedra, J. Martín, C. E. Solarte, *et al.* Extracción y cuantificación de capsaicina a partir del fruto del ají (*Capsicum spp*), *Sci. tech.* 33-35, 2007.
- [161] Y. Zewdie, P. W. Bosland. Capsaicinoid profiles are not good chemotaxonomic indicators for *Capsicum* species, *Biochem. Syst. Ecol.* 29:161-169, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0305-1978\(00\)00041-7](https://doi.org/10.1016/S0305-1978(00)00041-7)
- [162] M. Restrepo Gallego, N. Llanos Ríos, C. E. Fonseca Echeverri. Composición de las oleorresinas de dos variedades de ají picante (habanero y tabasco) obtenidas mediante lixiviación con solventes orgánicos, *Rev. Lasallista Investig.* 4:14-19, 2007.
- [163] F. M. Baas-Espinola, L. A. Castro-Concha, F. A. Vázquez-Flota, *et al.* Capsaicin synthesis requires in situ phenylalanine and valine formation in in vitro maintained placentas from *Capsicum chinense*, *Molecules* 21:799, 2016. <https://doi.org/10.3390/molecules21060799>
- [164] A. Garcés-Claver, M. S. Arnedo-Andrés, J. Abadía, *et al.* Determination of capsaicin and dihydrocapsaicin in *Capsicum* fruits by liquid chromatography– electrospray/time-of-flight mass spectrometry, *J. Agric. Food. Chem.* 54:9303-9311, 2006. <https://doi.org/10.1021/jf0620261>
- [165] Z. A. A. Othman, Y. B. H. Ahmed, M. A. Habila, *et al.* Determination of capsaicin and dihydrocapsaicin in *Capsicum* fruit samples using high performance liquid chromatography, *Molecules* 16:8919-8929, 2011. <https://doi.org/10.3390/molecules16108919>
- [166] G. Fernández Barbero, Extracción, análisis, estabilidad y síntesis de capsaicinoides, Tesis Doctoral, Departamento de Química Analítica Universidad de Cádiz, Cádiz, España, 2007.
- [167] L. Koleva Gudeva, V. Maksimova, M. Serafimovska Darkovska, *et al.* The effect of different methods of extractions of capsaicin on its content in the capsicum oleoresins, *Food Science, Engineering and Technology* 60:917-922, 2013.
- [168] M. Simonyi, Z. Bikadi, F. Zsila, *et al.* Supramolecular exciton chirality of carotenoid aggregates, *Chirality* 15:680-698, 2003. <https://doi.org/10.1002/chir.10282>
- [169] U. Schweiggert, D. R. Kammerer, R. Carle, *et al.* Characterization of carotenoids and carotenoid esters in red pepper pods (*Capsicum annuum L.*) by high-performance liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 19:2617-2628, 2005. <https://doi.org/10.1002/rcm.2104>

- [170] S. Baldeón-Apaestegui, W. R. Hernández-Gorriti. Identificación de la capsaicina y la deshidrocapsaicina en el extracto de oleorresina obtenido a partir del ají panca (*Capsicum chinense*), *Ingeniería Industrial* 223-237, 2017. <https://doi.org/10.26439/ing.ind2017.n035.1803>
- [171] J. Simonovska, M. Škerget, Ž. Knez, *et al.* Physicochemical characterization and bioactive compounds of stalk from hot fruits of *Capsicum annuum* L, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 35:199-208, 2016. <https://doi.org/10.20450/mjccce.2016.944>
- [172] M. Baranska, H. Schulz. Determination of alkaloids through infrared and Raman spectroscopy, *Alkaloids Chem Biol* 67:217-255, 2009. [https://doi.org/10.1016/S1099-4831\(09\)06704-2](https://doi.org/10.1016/S1099-4831(09)06704-2)
- [173] R. Kizil, J. Irudayaraj, K. Seetharaman. Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy, *J. Agric. Food. Chem.* 50:3912-3918, 2002. <https://doi.org/10.1021/jf011652p>
- [174] N. Sarifuddin, H. Ismail, Z. Ahmad. Effect of fiber loading on properties of thermoplastic sago starch/kenaf core fiber biocomposites, *Bioresources* 7:4294-4306, 2012.
- [175] M. C. Galdeano, M. V. E. Grossmann, S. Mali, *et al.* Effects of production process and plasticizers on stability of films and sheets of oat starch, *Mater. Sci. Eng. C* 29:492-498, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.08.031>
- [176] H. Wang, X. Sun, P. Seib. Effects of starch moisture on properties of wheat starch/poly (lactic acid) blend containing methylenediphenyl diisocyanate, *J. Polym. Environ.* 10:133-138, 2002. <https://doi.org/10.1023/A:1021139903549>
- [177] L. Akyuz, M. Kaya, M. Mujtaba, *et al.* Supplementing capsaicin with chitosan-based films enhanced the anti-quorum sensing, antimicrobial, antioxidant, transparency, elasticity and hydrophobicity, *Int. J. Biol. Macromol.* 115:438-446, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.040>
- [178] Y. Ruiz Blanco, T. Rodríguez Aguilera, *Resumen teórico y ejercicios de Espectroscopía Ultravioleta-Visible e Infrarroja para la asignatura Análisis Estructural Farmacéutico.* Editorial Feijóo, Cuba, 2013.
- [179] R. Scaffaro, F. Sutera, L. Botta. Biopolymeric bilayer films produced by co-extrusion film blowing, *Polym. Test.* 65:35-43, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.11.010>

- [180] A. González, C. I. Alvarez Igarzabal. Soy protein–Poly (lactic acid) bilayer films as biodegradable material for active food packaging, *Food Hydrocoll.* 33:289-296, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.03.010>
- [181] C. R. Ríos-Soberanis, J. P. Collí-Pacheco, R. J. Estrada-León, *et al.* Biocomposites based on plasticized starch: thermal, mechanical and morphological characterization, *Polym. Bull.* 78:3687-3704, 2021. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03261-w>
- [182] X. Liu, L. Yu, F. Xie, *et al.* Kinetics and mechanism of thermal decomposition of cornstarches with different amylose/amylopectin ratios, *Starke* 62:139-146, 2010. <https://doi.org/10.1002/star.200900202>
- [183] E. Basiak, A. Lenart, F. Debeaufort. Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films, *Int. J. Biol. Macromol.* 98:348-356, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.01.122>
- [184] W. Jincheng, Z. Xiaoyu, C. Sihao. Preparation and properties of nanocapsulated capsaicin by complex coacervation method, *Chem. Eng. Commun.* 197:919-933, 2010. <https://doi.org/10.1080/00986440903249700>
- [185] U. Schweiggert, C. Kurz, A. Schieber, *et al.* Effects of processing and storage on the stability of free and esterified carotenoids of red peppers (*Capsicum annuum* L.) and hot chilli peppers (*Capsicum frutescens* L.), *Eur. Food Res. Technol.* 225:261-270, 2007. <https://doi.org/10.1007/s00217-006-0413-y>
- [186] X. Cao, A. Mohamed, S. Gordon, *et al.* DSC study of biodegradable poly (lactic acid) and poly (hydroxy ester ether) blends, *Thermochim. Acta* 406:115-127, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00252-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00252-1)
- [187] M. A. Cuiffo, J. Snyder, A. M. Elliott, *et al.* Impact of the fused deposition (FDM) printing process on polylactic acid (PLA) chemistry and structure, *Appl. Sci.* 7:579, 2017. <https://doi.org/10.3390/app7060579>
- [188] W. Zhong, J. Ge, Z. Gu, *et al.* Study on biodegradable polymer materials based on poly (lactic acid). I. Chain extending of low molecular weight poly (lactic acid) with methylenediphenyl diisocyanate, *J. Appl. Polym. Sci.* 74:2546-2551, 1999. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.08.011>
- [189] N. Gontard, S. Guilbert, J. L. Cuq. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology, *J. Food Sci.* 57:190-195, 1992. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1992.tb05453.x>

- [190] C. D. Oliveira, L. Grden, C. Ribeiro, *Utilização de filmes comestíveis em alimentos*. (Série em Ciência e Tecnologia de Alimentos: Desenvolvimentos em Tecnologia de Alimentos). 2007, pp. 52-57.
- [191] A. Silva-Weiss, M. Ihl, P. d. A. Sobral, *et al.* Natural additives in bioactive edible films and coatings: functionality and applications in foods, *Food Eng. Rev.* 5:200-216, 2013. <https://doi.org/10.1007/s12393-013-9072-5>
- [192] A. Mirzaei-Mohkam, F. Garavand, D. Dehnad, *et al.* Physical, mechanical, thermal and structural characteristics of nanoencapsulated vitamin E loaded carboxymethyl cellulose films, *Prog. Org. Coat.* 138:105383, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105383>
- [193] J. Bonilla, E. Talón, L. Atarés, *et al.* Effect of the incorporation of antioxidants on physicochemical and antioxidant properties of wheat starch–chitosan films, *J. Food Eng.* 118:271-278, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.04.008>
- [194] J. Martucci, R. Ruseckaite. Three-layer sheets based on gelatin and poly (lactic acid), part 1: Preparation and properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 118:3102-3110, 2010. <https://doi.org/10.1002/app.32751>
- [195] K. Y. Lee, K. B. Song. Preparation and characterization of an olive flounder (*Paralichthys olivaceus*) skin gelatin and polylactic acid bilayer film, *J. Food Sci.* 82:706-710, 2017. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.13650>
- [196] V. Falguera, J. P. Quintero, A. Jiménez, *et al.* Edible films and coatings: Structures, active functions and trends in their use, *Trends Food Sci Technol* 22:292-303, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2011.02.004>
- [197] N. Gürler, S. Paşa, M. H. Alma, *et al.* The fabrication of bilayer polylactic acid films from cross-linked starch as eco-friendly biodegradable materials: synthesis, characterization, mechanical and physical properties, *Eur. Polym. J.* 127:109588, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109588>
- [198] M. A. Shirai, J. B. Olivato, P. S. Garcia, *et al.* Thermoplastic starch/polyester films: Effects of extrusion process and poly (lactic acid) addition, *Mater. Sci. Eng. C* 33:4112-4117, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.05.054>
- [199] G. L. Siparsky, K. J. Voorhees, J. R. Dorgan, *et al.* Water transport in polylactic acid (PLA), PLA/polycaprolactone copolymers, and PLA/polyethylene glycol blends, *J. Environ. Polym. Degrad.* 5:125-136, 1997. <https://doi.org/10.1007/BF02763656>
- [200] X. Wu, N. Xu, C. Cheng, *et al.* Encapsulation of hydrophobic capsaicin within the aqueous phase of water-in-oil high internal phase emulsions: Controlled release, reduced irritation,

- and enhanced bioaccessibility, *Food Hydrocoll.* 123:107184, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.107184>
- [201] E. Akbas, U. B. Soyler, M. H. Oztop. Capsaicin emulsions: Formulation and characterization, *J Dispers Sci Technol* 38:1079-1086, 2017. <https://doi.org/10.1080/01932691.2016.1224717>
- [202] C. Dimakou, V. Oreopoulou. Antioxidant activity of carotenoids against the oxidative destabilization of sunflower oil-in-water emulsions, *LWT* 46:393-400, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2011.12.013>
- [203] C. Yokesahachart, R. Yoksan. Effect of amphiphilic molecules on characteristics and tensile properties of thermoplastic starch and its blends with poly (lactic acid), *Carbohydr. Polym.* 83:22-31, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.07.020>
- [204] L. Techawinyutham, A. Prasarnsri, S. Siengchin, *et al.* Anti-Gnawing, Thermo-Mechanical and Rheological Properties of Polyvinyl Chloride: Effect of Capsicum Oleoresin and Denatonium Benzoate, *J. Compos. Sci.* 6:8, 2021. <https://doi.org/10.3390/jcs6010008>
- [205] R. Arham, M. T. Mulyati, M. Metusalach, *et al.* Physical and mechanical properties of agar based edible film with glycerol plasticizer, *Int. Food Res. J.* 23:1669-1675, 2016.
- [206] N. T. Nemet, V. M. Šošo, V. L. Lazić. Effect of glycerol content and pH value of film-forming solution on the functional properties of protein-based edible films, *Acta Period. Technol.* 57-67, 2010. <https://doi.org/10.2298/APT1041057N>
- [207] X. Ma, J. Yu. The effects of plasticizers containing amide groups on the properties of thermoplastic starch, *Starke* 56:545-551, 2004. <https://doi.org/10.1002/star.200300256>
- [208] R. Zullo, S. Iannace. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure, *Carbohydr. Polym.* 77:376-383, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.01.007>
- [209] O. Martin, E. Schwach, L. Avérous, *et al.* Properties of biodegradable multilayer films based on plasticized wheat starch, *Starke* 53:372-380, 2001. [https://doi.org/10.1002/1521-379X\(200108\)53:8<372::AID-STAR372>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/1521-379X(200108)53:8<372::AID-STAR372>3.0.CO;2-F)
- [210] L. Wang, R. L. Shogren, C. Carriere. Preparation and properties of thermoplastic starch-polyester laminate sheets by coextrusion, *Polym. Eng. Sci.* 40:499-506, 2000. <https://doi.org/10.1002/pen.11182>
- [211] C. M. Hasler. Functional foods: their role in disease prevention and health promotion, *Food Technol.* 52:63-70, 1988.

- [212] K. Kobata, T. Todo, S. Yazawa, *et al.* Novel capsaicinoid-like substances, capsiate and dihydrocapsiate, from the fruits of a nonpungent cultivar, CH-19 Sweet, of pepper (*Capsicum annuum* L.), *J. Agric. Food. Chem.* 46:1695-1697, 1998. <https://doi.org/10.1021/jf980135c>
- [213] W. Si, Y. Liang, K. Y. Ma, *et al.* Antioxidant activity of capsaicinoid in canola oil, *J. Agric. Food. Chem.* 60:6230-6234, 2012. <https://doi.org/10.1021/jf301744g>
- [214] C. A. Reilly, D. J. Crouch, G. S. Yost. Quantitative analysis of capsaicinoids in fresh peppers, oleoresin capsicum and pepper spray products, *J. Forensic Sci.* 46:502-509, 2001.
- [215] N. Caporaso, A. Paduano, G. Nicoletti, *et al.* Capsaicinoids, antioxidant activity, and volatile compounds in olive oil flavored with dried chili pepper (*Capsicum annuum*), *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 115:1434-1442, 2013. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201300158>
- [216] E. A. Salazar Sánchez, Efecto de la oleorresina de *Capsicum chinense* "ají panca" sobre el desarrollo microbiano en carne de res empacada al vacío y almacenada en refrigeración, Tesis de Maestría, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú, 2017.
- [217] P. Sricharoen, N. Lamaiphan, P. Patthawaro, *et al.* Phytochemicals in *Capsicum* oleoresin from different varieties of hot chilli peppers with their antidiabetic and antioxidant activities due to some phenolic compounds, *Ultrason. Sonochem.* 38:629-639, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.08.018>
- [218] A. R. Zimmer, B. Leonardi, D. Miron, *et al.* Antioxidant and anti-inflammatory properties of *Capsicum baccatum*: from traditional use to scientific approach, *J. Ethnopharmacol.* 139:228-233, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2011.11.005>
- [219] R. Pavlovic, J. Mladenovic, M. Zdravkovic, *et al.* Antioxidant and bioactive components (Carotenoid content) of tomato selection, *Oxid. Commun.* 40:186-194, 2017.
- [220] H. Matsufuji, H. Nakamura, M. Chino, *et al.* Antioxidant activity of capsanthin and the fatty acid esters in paprika (*Capsicum annuum*), *J. Agric. Food. Chem.* 46:3468-3472, 1998. <https://doi.org/10.1021/jf980200i>
- [221] A. Rodríguez-Maturino, A. Valenzuela-Solorio, R. Troncoso-Rojas, *et al.* Antioxidant activity and bioactive compounds of Chiltepin (*Capsicum annuum* var. *glabriusculum*) and Habanero (*Capsicum chinense*): A comparative study, *J. Med. Plant Res.* 6:1758-1763, 2012. <https://doi.org/10.5897/JMPR11.1576>

- [222] A. C. de Aguiar, A. P. da Fonseca Machado, C. F. F. Angolini, *et al.* Sequential high-pressure extraction to obtain capsinoids and phenolic compounds from biquinho pepper (*Capsicum chinense*), *J. Supercrit. Fluids* 150:112-121, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.04.016>
- [223] M. Fernández-Pachón, D. Villaño, A. M. Troncoso, *et al.* Revisión de los métodos de evaluación de la actividad antioxidante in vitro del vino y valoración de sus efectos in vivo, *Arch Latinoam Nutr* 56:110-122, 2006.
- [224] P. Molyneux. The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity, *Songklanakarín J. sci. technol* 26:211-219, 2004.
- [225] P. Theinsathid, W. Visessanguan, Y. Kingcha, *et al.* Antimicrobial effectiveness of biobased film against *Escherichia coli* 0157: h7, *Listeria monocytogenes* and *Salmonella typhimurium*, *Adv J Food Sci Technol* 3:294-302, 2011.
- [226] B. S. Munteanu, Z. Aytac, G. M. Pricope, *et al.* Polylactic acid (PLA)/Silver-NP/VitaminE bionanocomposite electrospun nanofibers with antibacterial and antioxidant activity, *J. Nanopart. Res.* 16:1-12, 2014. <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2643-4>
- [227] G. T. S. Sora, C. W. I. Haminiuk, M. V. da Silva, *et al.* A comparative study of the capsaicinoid and phenolic contents and in vitro antioxidant activities of the peppers of the genus *Capsicum*: An application of chemometrics, *J. Food Sci. Technol.* 52:8086-8094, 2015. <https://doi.org/10.1007/s13197-015-1935-8>