

Influencia de la incorporación de nanopartículas de talco sobre las propiedades finales de almidón termoplástico

Luciana Andrea Castillo¹, Olivia Valeria López², María Alejandra García³, Marcelo Armando Villar⁴ y Silvia Elena Barbosa⁵.

Resumen

Las propiedades mecánicas y de barrera son aspectos críticos para desarrollar películas para envasado de alimentos. Así, se propone mejorar ambos aspectos en películas de almidón termoplástico (TPS) incorporando nanopartículas de talco. Se obtuvieron películas por termocompresión con 0, 1, 3 y 5 % p/p de partículas minerales. La incorporación de talco aumentó la estabilidad térmica del TPS y modificó la opacidad y el color, sin alterar la absorción UV. Las permeabilidades al vapor de agua y al oxígeno disminuyeron significativamente. Los bionanocompuestos presentaron mayor resiliencia, tenacidad y módulo elástico que las películas de TPS, sin afectar la elongación a la ruptura.

Palabras Clave: Almidón termoplástico, nanopartículas de talco, termocompresión, permeabilidad al oxígeno y vapor de agua, propiedades mecánicas.

Abstract

Talc nanoparticles were incorporated to enhance mechanical performance and barrier properties of thermoplastic starch (TPS) based materials in order to obtain adequate films for food packaging. TPS films with talc (0, 1, 3 and 5 % w/w) were obtained by thermocompression. Talc incorporation increased TPS thermal stability as well as modified films opacity and color, without affecting their UV absorption capacity. Water vapor and oxygen permeability

1. Doctora en Ingeniería Química (UNS).
2. Doctora de la Facultad de Ciencias Exactas (UNLP).
3. Doctora de la Facultad de Ciencias Exactas (UNLP).
4. Doctor en Ingeniería Química (UNS).
5. Doctora en Ingeniería Química (UNS).

were reduced due to particles disposition within the matrix. Bionanocomposites presented higher resilience, toughness and elastic modulus than TPS films, although elongation at break was not affected.

Keywords: Thermoplastic starch, talc nanoparticles, thermocompression, oxygen and water vapor permeability, mechanical properties.

Introducción

Actualmente, el interés académico e industrial hacia el desarrollo de biomateriales para la fabricación de envases radica principalmente en la reducción del impacto ambiental ocasionado durante la disposición final de los mismos. En este contexto, la investigación enfocada hacia el uso de almidón como materia prima para el desarrollo de películas y recubrimientos biodegradables ha demostrado la potencialidad del mismo en este campo de aplicación [1]. El procesamiento del almidón a altas temperaturas y elevados esfuerzos de corte destruye su estructura granular, convirtiéndolo así en almidón termoplástico

(TPS). Este material presenta la ventaja de poder ser procesado empleando la misma tecnología y equipamiento diseñado para los polímeros sintéticos tales como extrusión, inyección y soplado, entre otros. Sin embargo, los materiales a base de TPS presentan ciertas limitaciones en cuanto al desempeño mecánico y permeabilidad al vapor de agua debido principalmente a la naturaleza hidrofílica del almidón. Una alternativa factible para mejorar las propiedades mecánicas y de barrera de estas películas consiste en la incorporación de diferentes rellenos naturales o minerales [1, 2]. En tal sentido, la adición de talco puede considerarse una opción viable debido a su bajo costo y características inherentes tales como morfología laminar, capacidad nucleante e inocuidad, entre otras [3].

El objetivo de este trabajo fue desarrollar bionanocompuestos a partir de la adición de nanopartículas de talco a matrices de almidón de maíz termoplástico. A partir de estas formulaciones se obtuvieron películas por termocompresión y se estudió la morfología y las propiedades térmicas, ópticas, de barrera y mecánicas de las mismas.

Materiales y métodos

Materiales

Se empleó almidón de maíz nativo provisto por Misky-Arcor (Tucumán, Argentina) con un contenido de amilosa de $23,9 \pm 0,7$ %. Las muestras de talco fueron suministradas por Dolomita SAIC (Argentina). Este mineral proviene de una mina australiana y tiene un alto grado de pureza (98 %). Las partículas presentan un diámetro medio (d_{50}) de $5,9 \pm 3,8$ μm y espesores nanométricos de 79 ± 16 nm. La Figura 1 corresponde a una micrografía SEM de las nanopartículas de talco para mostrar la morfología laminar y el tamaño de las mismas. En las formulaciones se empleó glicerol (Anedra, Argentina) como plastificante.

Preparación de las mezclas

Se procesaron mezclas de almidón de maíz, glicerol (30 %), agua (45 %) y nanopartículas de talco (0; 1,7; 5,2 y 15,7 %). La composición se expresó en porcentaje de almidón, lo que implica que se usó 0, 1, 3 y 5 % p/p de

talco respecto de la mezcla TPS. Los compuestos se procesaron en fundido en una mezcladora batch (Brabender Plastograph) durante 15 min, a 140 °C y 50 rpm. Las mezclas procesadas se trituraron y acondicionaron a 25 °C y a una humedad relativa (HR) del 60 %.

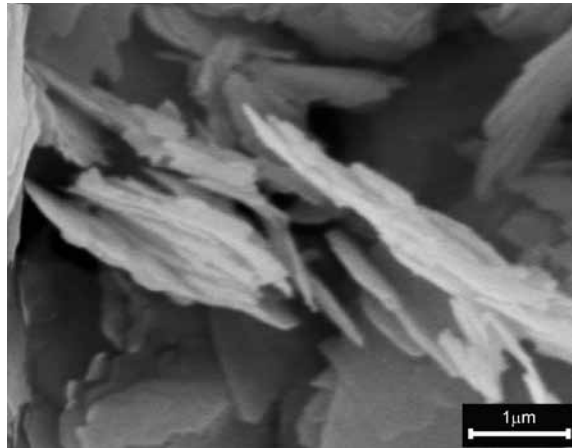


Figura 1. Micrografía SEM (20000x) de las nanopartículas de talco.

Obtención de las películas

Las películas se obtuvieron por termocompresión en una prensa hidráulica, empleando una relación de moldeo de $3 \text{ g}_{\text{muestra}}/\text{cm}^3$. Las mezclas se prensaron a 140 °C y 150 Kg/cm^2 durante 6 min. Las películas se enfriaron bajo presión y luego se retiraron de los moldes.

Caracterización de las películas

La distribución y dispersión de las nanopartículas de talco en la matriz de TPS se estudiaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), evaluándose además la homogeneidad y apariencia de las películas desarrolladas. Se empleó un microscopio electrónico JEOL JSM-35 CF (Japón), con detector de electrones secundarios. Las películas fueron criofracturadas por inmersión en nitrógeno líquido. Las muestras se montaron en tacos de bronce y se recubrieron con una capa de oro (300 Å), utilizando un metalizador por plasma de Argón (sputter coater PELCO 91000). De esta manera, fue posible la visualización tanto de las superficies como de las secciones transversales de las películas.

Para evaluar la estabilidad térmica de los bionanocompuestos se empleó una balanza TA Instrument Discovery Series (USA). Las mues-

tras previamente acondicionadas a 25 °C y 60 % HR, se calentaron desde 30 a 700 °C a una velocidad de 10 °C/min, empleando un flujo de N₂ (40 mL/min). Se registraron las curvas de pérdida de masa en función de la temperatura (TGA) y a partir de la derivada primera (DTGA) se determinó la máxima temperatura de descomposición de cada uno de los componentes.

Las propiedades de barrera a la luz UV y la opacidad de las películas se determinaron por Espectroscopía UV-vis. Las muestras fueron previamente acondicionadas a 25 °C y 60 % HR. Los espectros de absorción se obtuvieron entre 200 y 800 nm en un espectrofotómetro SHIMADZU UV-160A (USA). La opacidad de las películas se calculó a partir del área de integración bajo la curva registrada entre 400 y 700 nm y se expresó en unidades de absorbancia por nanómetros (AU x nm). El efecto bloqueante del relleno se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Efecto nucleante} = \frac{(\text{Transmitancia}_{\text{control}} - \text{Transmitancia}_{\text{compuesto}})}{m_f}$$

donde $\text{Transmitancia}_{\text{control}}$ y $\text{Transmitancia}_{\text{compuesto}}$ corresponden al porcentaje de transmitancia de las películas de TPS y TPS con talco, respectivamente y m_f es el porcentaje de talco con respecto a la masa de almidón en la formulación. El efecto bloqueante se calculó para tres longitudes de onda: 300 nm, 350 nm y 750 nm en las zonas UV-B, UV-A y visible, respectivamente [4].

Las medidas de color de las películas se realizaron en un colorímetro Hunterlab UltraScan XE (USA). Se registraron las coordenadas L, a y b de la escala Hunter. En este sistema el parámetro a representa la variación rojo-verde, el parámetro b, indica la variación amarillo-azul, mientras que el parámetro L de luminosidad varía entre 0 para el negro mate y 100 para el blanco. A partir de estos valores se calcularon ΔL , Δa y Δb teniendo en cuenta los valores estándares de calibración. Además, se determinó la diferencia de color ΔE que muestra los efectos combinados de L, a y b a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta a^2 + \Delta b^2 + \Delta L^2}$$

La permeabilidad al vapor de agua (WVP) de las películas se midió usando el método del disecante según la norma ASTM E96 (1995). Las determinaciones se realizaron a 25 °C empleando un gradiente de HR del 50 % sobre las muestras previamente acondicionadas a 25 °C y 60 % HR. Los ensayos se realizaron al menos por duplicado y el valor reportado corresponde al promedio de las determinaciones.

La velocidad de transferencia de oxígeno se analizó en un equipo de medición de permeabilidad al oxígeno Mocon OX-Tran2/20 (USA) empleando un método estándar (ASTM 3985) sobre las muestras previamente acondicionadas a 25 °C y 60 % HR. El área de medición de las muestras fue de 10 cm² y las mediciones se realizaron por triplicado a 25 °C empleando 75 % HR.

El comportamiento mecánico de las películas se estudió a partir de ensayos de tracción realizados en una máquina universal Instron 3369 (USA) a 25 °C. De cada muestra se ensayaron al menos 10 probetas rectangulares de 13 x 100 mm. Las películas se acondicionaron previamente hasta alcanzar el equilibrio a 25 °C y 60 % HR. Se registraron las curvas tensión-deformación y a partir de las mismas se calcularon propiedades mecánicas tales como módulo elástico (E), esfuerzo de tensión máximo (σ_m), elongación a la ruptura (ϵ_B), tenacidad y resiliencia.

Resultados y discusión

Las micrografías SEM de las superficies de fractura de las películas de TPS se presentan en la Figura 2. En el caso de la formulación de TPS sin talco, la apariencia homogénea en toda la sección transversal indicó la efectividad del procesamiento debido a la ausencia de gránulos de almidón sin fundir (Figura 2A). La detección de gránulos de almidón sin fundir podría evaluarse mediante microscopía óptica con luz polarizada a partir de la visualización de cruces de malta, características de la estructura cristalina del almidón. Además, podrían emplearse técnicas complementarias de caracterización tales como Difracción de Rayos X y Calorimetría Diferencial de Barrido que permiten la detección de cambios en la estructura cristalina de los materiales. Las películas obtenidas resultaron transparentes, siendo esta propiedad

útil para el desarrollo de envases para alimentos donde se requiere que el producto sea visible. La pérdida de glicerol durante el procesamiento de las mezclas resultó despreciable ya que la temperatura se mantuvo por debajo del punto de ebullición de este plastificante. Además, no se observó migración de glicerol luego del mezclado en ninguna de las formulaciones estudiadas.

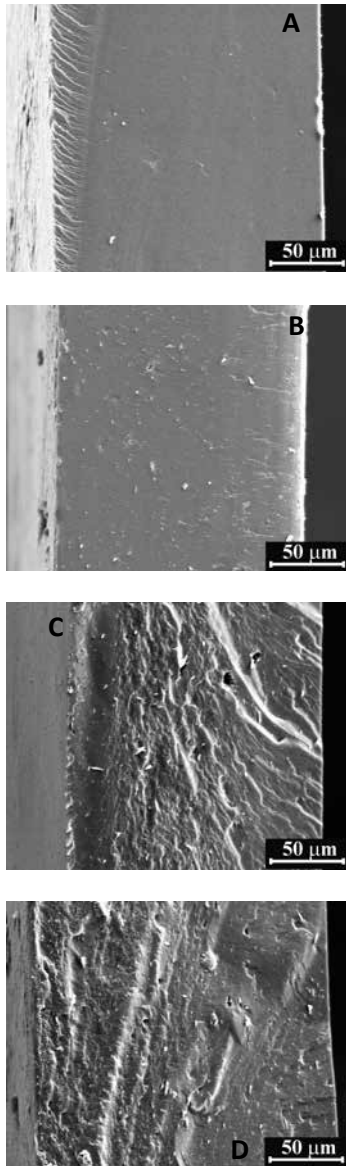


Figura 2. Micrografías SEM (540x) de películas de TPS con A) 0, B) 1, C) 3 y D) 5 % p/p de talco.

Por otra parte, las películas obtenidas a partir de las formulaciones de TPS con talco resultaron homogéneas, con una buena distribución y dispersión de las partículas en la matriz (Figuras 2B, 2C y 2D). Esta dispersión uni-

forme de nanopartículas favorece el desarrollo de un gran área superficial matriz-relleno, lo que modifica la movilidad de las cadenas poliméricas, el comportamiento de relajación y consecuentemente, las propiedades térmicas y mecánicas del material [5]. No se observaron agregados de partículas en las micrografías SEM, evidenciando a esta escala, una dispersión uniforme del relleno en la matriz. Una adecuada adhesión en la interfase talco-TPS indicó una buena compatibilidad entre las partículas y la matriz, a pesar de utilizar nanopartículas sin haber sido previamente modificadas. Se observó una orientación preferencial de las partículas que favoreció la alineación de las mismas en la matriz durante la termocompresión para todas las concentraciones, atribuyéndose este efecto a la morfología laminar del relleno. Por otra parte, la incorporación de talco modificó la superficie de fractura de las películas, incrementando la irregularidad con el aumento de la concentración de partículas (Figuras 2B, 2C y 2D). Este resultado es esperable debido a que la adición de talco al TPS incrementa la cantidad de fase rígida en estos materiales.

La Figura 3 muestra la pérdida de masa en función de la temperatura de las películas de TPS estudiadas. La descomposición térmica de los nanocompuestos ocurrió principalmente en tres etapas. La primera de ellas se asocia a la pérdida de agua, la segunda a la descomposición del glicerol que no se encuentra asociado al almidón y la tercera a la oxidación térmica del almidón. Además, en la Figura 3 se incluye la derivada de la pérdida de masa indicando las temperaturas máximas de degradación de cada uno de los componentes en las formulaciones estudiadas. La incorporación de las nanopartículas de talco a la matriz de TPS aumentó la estabilidad térmica de los compuestos debido a que se observó un incremento significativo ($p < 0,05$) de las temperaturas de degradación correspondientes al almidón.

La evaluación de las propiedades ópticas de las películas es relevante ya que las mismas restringen la aplicación de estos materiales, principalmente en el desarrollo de envases. El proceso

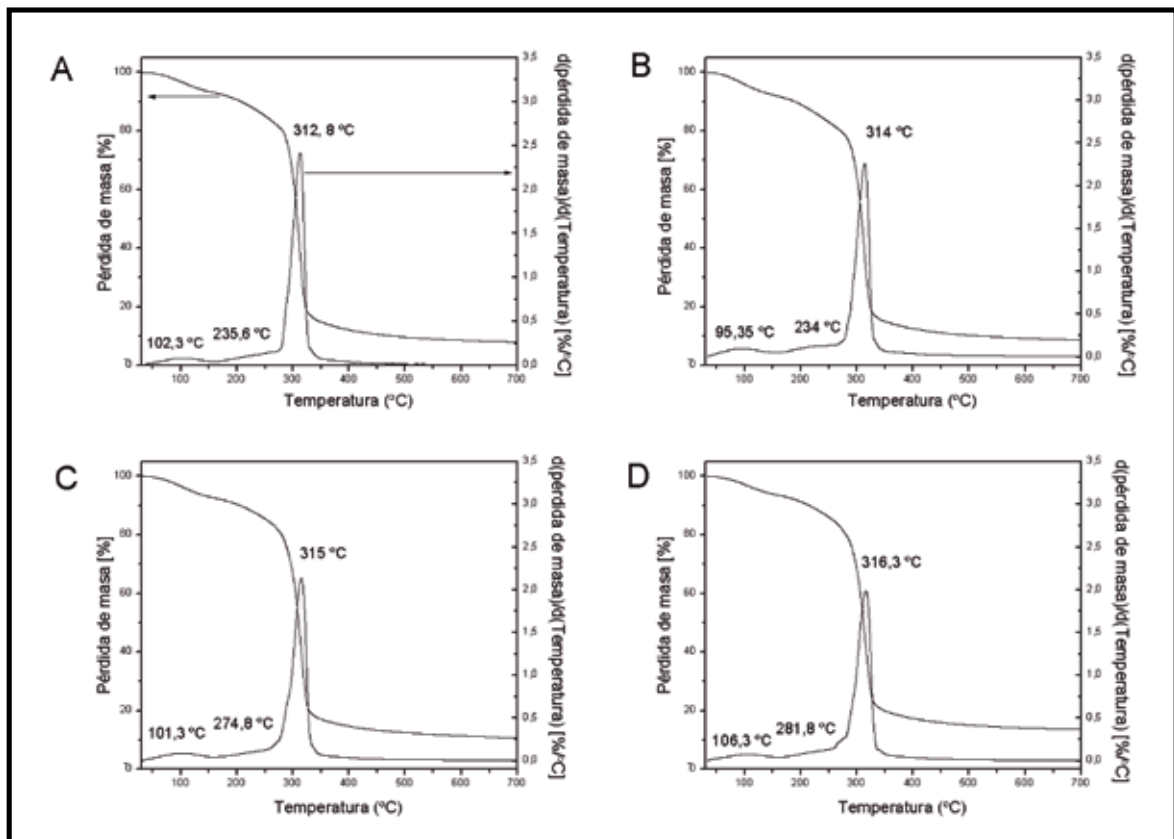


Figura 3. Curvas TGA y DTGA de películas de TPS con distintas concentraciones de talco: A) 0, B) 1, C) 3 y D) 5 % p/p.

de termocompresión permitió obtener películas con espesor controlado, siendo este parámetro muy importante en el estudio de la estructura de las mismas y en el análisis de su relación con las propiedades de estos materiales. Los parámetros de color de las películas se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de color y opacidad de películas de TPS con talco (T).

Formulación	Parámetros de color			ΔE	Opacidad (AU x nm)
	L (luminosidad)	a (rojo-verde)	b (amarillo-azul)		
TPS+0 % T	85.4±0.2 ^a	8.00±0.02 ^a	1.6±0.1 ^a	85.8±0.2 ^a	31.8±6.4 ^a
TPS+1 % T	85.0±0.4 ^{ab}	7.98±0.06 ^a	2.1±0.3 ^a	85.4±0.5 ^{ab}	54.5±6.7 ^b
TPS+3 % T	84.5±0.4 ^b	7.98±0.05 ^a	2.4±0.3 ^a	84.9±0.5 ^b	71.0±2.1 ^c
TPS+5 % T	83.1±0.5 ^c	7.93±0.05 ^a	4.3±0.4 ^b	83.6±0.6 ^c	109.0±9.3 ^d

Los valores reportados corresponden al promedio y desviación estándar. Los valores dentro de una misma columna seguidos de letras diferentes son significativamente diferentes entre sí ($p < 0.05$).

Las nanopartículas de talco modificaron la luminosidad (L), como así también, los parámetros de cromaticidad (a y b) de las películas de TPS. La adición de talco en una concentración superior a 3 % p/p disminuyó significativamente ($p < 0,05$) la luminosidad de las películas. Además, los materiales con

nanopartículas presentaron menores valores ($p < 0,05$) del parámetro a (rojo-verde), mientras que el b (amarillo-azul) resultó significativamente mayor, comparados con los correspondientes a las películas de TPS. Los valores de diferencia de color también se incluyen en la Tabla 1. La adición de 3 % p/p de nanopartículas de talco a la matriz de TPS modificó significativamente ($p < 0,05$) los valores de ΔE de las películas desarrolladas.

La capacidad de absorción de radiación UV condiciona la aplicación de películas en el área de envasado de alimentos. En este sentido, para envasar y extender la vida útil de productos susceptibles a la rancidez oxidativa catalizada por radiación UV es necesario que el material de envase absorba en esta región espectral. En cambio, las películas que no absorben radiación UV son utilizadas para envasar alimentos que luego serán sanitizados por exposición UV y disminuir así la carga microbiana. La Figura 4A corresponde a los espectros UV-vis de las películas de TPS con todas las concentraciones de talco ensayadas. Los espectros presentan un pico de absor-

ción localizado entre 270 y 300 nm indicando que las nanopartículas de talco no afectaron la capacidad de absorción de radiación UV de las películas de TPS.

Además, este estudio permitió analizar la dispersión de la carga en la matriz y obtener información adicional sobre el efecto bloqueante del talco a la radiación UV y visible. El efecto bloqueante en función de la concentración de talco se muestra en la Figura 4B. Un incremento en la concentración de talco de 1 a 3 % p/p permitió una reducción significativa de la transmisión de la radiación UV, como así también, de la luz visible. La adición de talco redujo la transmitancia de acuerdo con el incremento del desarrollo de color observado. Una tendencia similar fue informada por Mbey et al. [4] para películas a base de almidón de mandioca y kaolinita.

La Tabla 1 muestra los valores de opacidad de los nanocompuestos calculados a partir de la región visible de los espectros de absorción (Figura 5A). La opacidad de las películas aumentó significativamente ($p < 0,05$) con el incremento de la concentración de talco en las formulaciones. A pesar de este aumento, los valores registrados para las películas de TPS-talco resultaron ser bajos debido a que las láminas minerales presentan espesores nanométricos. Así, cuando estas nanopartículas se dispersan en la matriz polimérica, los nanocompuestos resultan ópticamente transparentes a la luz visible [6].

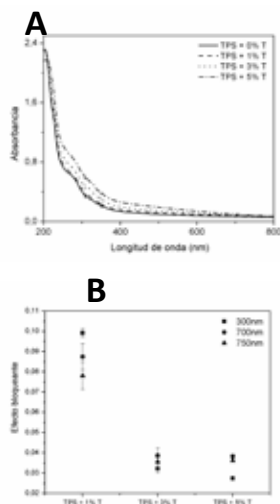


Figura 4. A) Espectro de absorción (200-800 nm) de películas de TPS con 0, 1, 3 y 5 % p/p de talco (T), B) Variación del efecto bloqueante del talco con la concentración.

La Tabla 2 muestra los valores de la permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno de las películas de TPS en función del contenido de talco. La elevada WVP de las películas a base de TPS comparadas con los polímeros sintéticos puede atribuirse a dos factores: la inherente naturaleza hidrofílica del almidón y la capacidad de hinchamiento de la matriz de almidón plastificada con glicerol que permite retener cantidades sustanciales de agua. La adición de 1 % p/p de talco no afectó significativamente la WVP de las películas de TPS. Concentraciones del relleno mayores a 3 % p/p redujeron aproximadamente 27 % los valores de WVP, lo que indica que la estructura laminar del talco obstaculiza la transmisión del vapor de agua a través de la matriz del nanocompuesto. Resultados similares fueron reportados por otros autores para películas de almidón con diferentes rellenos minerales [7,8]. La disposición laminar del talco incrementa la tortuosidad del recorrido de las moléculas de agua que difunden a través de la matriz polimérica. Además, la disminución de la WVP de las películas de TPS por la adición de talco también podría atribuirse a la inmovilización de las moléculas constitutivas del almidón debido a la interacción almidón-talco, demostrada en un trabajo previo [3].

Tabla 2. Propiedades de barrera de películas de TPS con 0, 1, 3 y 5 % p/p de talco (T).

Formulación	WVP x 10 ² [g (s m Pa) ⁻¹]	Permeabilidad al O ₂ [cm ³ ml m ² d ⁻¹]
TPS	1,29 ± 0,10 ^a	527,8 ± 41,1 ^a
TPS + 1 % T	1,31 ± 0,01 ^a	525,6 ± 16,5 ^a
TPS + 3 % T	0,93 ± 0,06 ^b	406,4 ± 23,5 ^b
TPS + 5 % T	0,96 ± 0,01 ^b	388,7 ± 18,5 ^b

Los valores reportados corresponden al promedio y desviación estándar. Los valores dentro de una misma columna seguidos de letras diferentes son significativamente diferentes entre sí ($p < 0,05$).

Los valores de permeabilidad al oxígeno de las películas desarrolladas resultaron relativamente bajos comparados con los correspondientes a materiales sintéticos tales como polietileno de baja y alta densidad (2325 y 4650 cm³ mil m⁻² día⁻¹, respectivamente). La adición de 1 % p/p de talco a las formulaciones de TPS no afectó significativamente ($p > 0,05$) las propiedades de barrera al oxígeno (Tabla 2). Sin embargo, concentraciones de nanopartículas a partir de 3 % p/p disminuyeron significativamente ($p < 0,05$) esta propiedad, alcanzando una reducción del 26 % para las formu-

laciones con 5 % p/p de talco. Como se describió previamente para WVP, la estructura laminar del talco actúa como un obstáculo impermeable a las moléculas de oxígeno, afectando las propiedades de barrera del material a este gas. Además, la buena dispersión y distribución de este relleno en la matriz de almidón, informadas por Castillo et al. [3], contribuyeron a la reducción de la permeabilidad.

El comportamiento mecánico de las películas de TPS se evaluó mediante ensayos de tracción (Figura 5). Como puede observarse en las curvas tensión-deformación, la adición de talco no afectó el perfil mecánico de las películas de TPS. En la Tabla 3 se muestran las propiedades mecánicas de las películas de TPS. La menor concentración de talco utilizada no afectó el módulo elástico de las películas de TPS. Concentraciones del relleno mayores a 3 % p/p incrementaron los valores de E y σ_m , siendo este aumento para la adición de 5 % p/p de talco del 68 y 97 %, respectivamente.

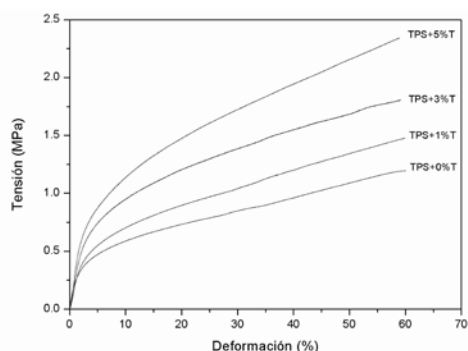


Figura 5. Curvas tensión-deformación de películas de TPS con 0, 1, 3 y 5 % p/p de talco (T).

La buena dispersión y distribución de las nanopartículas dentro de la matriz, atribuidas a la compatibilidad del talco con el almidón, refuerza los materiales a base de TPS [3]. Respecto a los valores de elongación a la ruptura, no se observaron diferencias significativas ($p > 0,05$) entre las distintas formulaciones (Tabla 3). El hecho que la ductilidad de las películas de TPS se mantenga a pesar de la adición de talco concuerda nuevamente con la buena adhesión de las partículas. Los valores de las propiedades mecánicas de las películas de TPS con nanopartículas de talco resultaron similares a los reportados para películas de almidón nativo y arcillas organomodificadas [9]. Sin embargo, estos autores

observaron un efecto diferente de la adición del relleno sobre las propiedades mecánicas. Así, informaron que adicionando 3 % p/p de montmorillonita a una matriz de almidón plastificada con 23 % p/p de glicerol se redujo el máximo esfuerzo de tensión y la elongación a la ruptura un 40 y 60 %, respectivamente [9]. En este sentido, las nanopartículas de talco mejoraron el comportamiento mecánico de las películas de TPS ya que aumentaron la rigidez del material sin afectar la ductilidad del mismo.

Tabla 3. Propiedades mecánicas de películas de TPS con 0, 1, 3 y 5 % p/p de talco (T).

Formulación	E (MPa)	σ_m (MPa)	ϵ_b (%)	Tenacidad (MPa)	Resiliencia (MPa)
TPS	22,7 ± 1,7 ^a	1,19 ± 0,04 ^a	62,2 ± 4,1 ^a	49,6 ± 4,6 ^a	0,29 ± 0,02 ^a
TPS + 1% T	23,4 ± 2,6 ^a	1,48 ± 0,07 ^b	60,8 ± 1,0 ^a	60,8 ± 4,9 ^b	0,33 ± 0,03 ^a
TPS + 3% T	25,7 ± 2,4 ^a	1,80 ± 0,13 ^b	59,1 ± 1,5 ^a	77,5 ± 5,7 ^b	1,16 ± 0,09 ^b
TPS + 5% T	38,2 ± 3,0 ^b	2,34 ± 0,04 ^c	59,0 ± 1,1 ^a	96,2 ± 8,6 ^b	2,13 ± 0,17 ^b

Los valores reportados corresponden al promedio ± desviación estándar. Los valores dentro de una misma columna seguidos de letras diferentes son significativamente diferentes entre sí ($p < 0,05$).

La incorporación de 5 % p/p de las nanopartículas de talco aumentó siete veces la resiliencia mientras que la tenacidad se vio incrementada aproximadamente 94 % respecto a las películas de TPS. Cabe destacar que estos resultados son indicativos de que las películas estudiadas pueden emplearse para desarrollar envases ya que en este campo de aplicación se requieren materiales resilientes y tenaces.

Conclusiones

En este trabajo se desarrollaron películas a partir de nanocompuestos TPS-talco. El procesamiento de los materiales permitió alcanzar una buena distribución y dispersión de las nanopartículas en la matriz. La incorporación de talco aumentó la estabilidad térmica del TPS y modificó tanto el color como la opacidad de las películas. Sin embargo, la capacidad de absorción de radiación UV de los materiales de TPS no se vio afectada por la presencia de las partículas minerales. Siendo la elevada permeabilidad al vapor de agua una característica que limita la aplicación de las películas de TPS, a partir de este trabajo se determinó que la adición de talco a las formulaciones mejoró las propiedades de barrera a este gas. Una tendencia similar se observó para la velocidad de transmisión de oxígeno a través de estas películas. Los bionanocompuestos presentaron un mejor desempeño

mecánico que el TPS debido a que la incorporación de talco incrementó la resistencia mecánica sin afectar la ductilidad. Además, se observó un aumento significativo de la resiliencia y tenacidad del TPS, propiedades esenciales para el desarrollo de envases.

Referencias

[1] MÜLLER, Carmen; Laurindo, João y Yamashita, Favio (2009). *Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films*. Food Hydrocolloids 23 (5): 1328–1333.

[2] WILHELM, Helena; Sierakowski, María; Souza, Gabriel y Wypych, Fernando (2003). *Starch films reinforced with mineral clay*. Carbohydrate Polymers 52(2): 101–110.

[3] CASTILLO, Luciana; López, Olivia; López, Cintia; Zaritzky, Noemí; García, María; Barbosa, Silvia y Villar, Marcelo (2013). *Thermoplastic starch films reinforced with talc nanoparticles*. Carbohydrate Polymers 95 (2): 664–674.

[4] MBEY, Jean; Hoppe, Sandrine y Thomas, Fabien (2012). *Cassava starch-kaolinite composite film. Effect of clay content and clay modification on film properties*. Carbohydrate Polymers 88: 213–222.

[5] DE AZEREDO, Henriette (2009). *Nanocomposites for food packaging applications*. Food Research International 42(9): 1240–1253.

[6] SINHA RAY, Suprakasy Okamoto, Masami (2003). *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. Progress in Polymer Science 28 (11): 1539–1641.

[7] GAO, Wei; Dong, Haizhou; Hou, Hanxue y Zhang, Hui (2012). *Effects of clays with various hydrophilicities on properties of starch-clay nanocomposites by film blowing*. Carbohydrate Polymers 88(1): 321–328.

[8] KAMPEERAPAPPUN, Piyaporn; Ahtong, Duangdao; Pentrakoon, Duanghathai y Srikulkit, Kawee (2007). *Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film*. Carbohydrate Polymers 67(2): 155–163.

[9] DE CARVALHO, Antonio; Curvelo, Apri-gio y Agnelli, José (2001). *A first insight on composites of thermoplastic starch and kaolin*. Carbohydrate Polymers 45: 189–194.

Autoras

Luciana Andrea Castillo

Título: Doctora en Ingeniería Química (UNS)
Cargo: Investigadora asistente CONICET – Ayudante de Docencia con Ded. Simple (UNS)
Institución: Planta Piloto de Ingeniería Química, PLAPIQUI (UNS-CONICET)
Dirección postal: Camino La Carrindanga km. 7, 8000 Bahía Blanca, Argentina
Teléfono/fax: (54) 2914861700, (54) 2914861600
Correo electrónico: lcastillo@plapiqui.edu.ar

Olivia Valeria López

Título: Doctora de la Facultad de Ciencias Exactas (UNLP)
Cargo: Investigadora asistente CONICET–Ayudante de Docencia con Ded. Simple (UNS)
Institución: Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos, CIDCA (UNLP-CONICET)
Dirección postal: 47 y 116, 1900 La Plata, Argentina
Teléfono/fax: (54) 2214254853
Correo electrónico: olivalopez@plapiqui.edu.ar

María Alejandra García

Título: Doctora de la Facultad de Ciencias Exactas (UNLP)
Cargo: Investigadora independiente CONICET – Profesora Adjunta con Ded. Simple (UNLP)
Institución: Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos, CIDCA (UNLP-CONICET)
Dirección postal: 47 y 116, 1900 La Plata, Argentina
Teléfono/fax: (54) 2214254853
Correo electrónico: magarcia@quimica.unlp.edu.ar

Marcelo Armando Villar

Título: Doctor en Ingeniería Química (UNS)
Cargo: Investigador independiente CONICET–Profesor Titular con Ded. Excl. (UNS)
Institución: Planta Piloto de Ingeniería Química, PLAPIQUI (UNS-CONICET)
Dirección postal: Camino La Carrindanga km. 7, 8000 Bahía Blanca, Argentina

Teléfono/fax: (54) 2914861700, (54)
2914861600
Correo electrónico: mvillar@plapiqui.edu.ar

Silvia Elena Barbosa

Título: Doctora en Ingeniería Química (UNS)
Cargo: Investigadora independiente CONI-
CET- Profesora Asociada con Ded. Excl. (UNS)
Institución: Planta Piloto de Ingeniería Quí-
mica, PLAPIQUI (UNS-CONICET)
Dirección postal: Camino La Carrindanga km.
7, 8000 Bahía Blanca, Argentina
Teléfono/fax: (54) 2914861700, (54)
2914861600
Correo electrónico: sbarbosa@plapiqui.edu.
ar.

