

EL PROBLEMA DE LA HIDROFILICIDAD EN MATERIALES PLÁSTICOS DERIVADOS DE ALMIDÓN

THE HYDROPHILICITY PROBLEM OF STARCH BASED PLASTIC MATERIALS

O PROBLEMA DO HIDROFILICIDADE DO MATERIAIS PLÁSTICOS DERIVADOS DO AMIDO

ALCY RENE CERON M.¹

RESUMEN

El almidón es un polisacárido natural renovable, económico y a partir del cual se pueden obtener fácilmente productos plásticos biodegradables. Sin embargo, los productos obtenidos a partir de almidón presentan bajas propiedades mecánicas y tienden a cambiar sus propiedades en presencia de agua. Para disminuir los problemas provocados por el agua en los productos plásticos derivados de almidón, causados por la alta hidrofiliidad de este polímero, se han planteado diversas estrategias tales como la modificación química del almidón, la asociación del almidón con otros polímeros menos hidrofílicos y la modificación superficial de los productos finales. En la presente revisión se presentan ejemplos de trabajos investigativos relacionados con cada una de las estrategias mencionadas, centrando la atención en la modificación superficial, que permite disminuir con efectividad la hidrofiliidad de los productos derivados de almidón sin afectar apreciablemente las características internas del material.

ABSTRACT

Starch is a renewable and cheap natural polysaccharide from that is easily to make biodegradable plastic products. However, its products have low mechanical properties and tend to change its properties in the presence of water. For reduce the problems caused for water in the plastic product derived from starch, originate

Recibido para evaluación: 30-04-2013. **Aprobado para publicación:** 31-07-2013.

1 Químico. Grupo de investigación CYTBIA. Universidad del Cauca.

Correspondencia: alcyrenecm@yahoo.com.mx

from de high hydrophilicity of this polymer, are diverse strategies such as the chemical modification of starch, the blend of starch with minor hydrophilic polymers and the superficial modification of the final products. In the present review is presented some examples of investigations related with the mentioned strategies, focused the attention in superficial modification that allow decrease the hydrophilicity of plastic products based on starch without affect the internal characterizes of material significantly.

RESUMO

Amido é um polissacárido natural renovável, econômica e a partir do qual os produtos são plásticos biodegradáveis. No entanto, os produtos obtidos a partir de amido e possuem baixas propriedades mecânicas tendem a alterar as suas propriedades, na presença de água. Para aliviar os problemas causados pela água em produtos de plástico derivados de amido, causada pela elevada hidrofiliabilidade do polímero, várias estratégias têm sido propostos, tais como a modificação química do amido, a associação de amido com outros polímeros e modificação menos hidrofílico superfície dos produtos finais. Nesta revisão, apresentamos exemplos de projetos de pesquisa relacionados a cada uma das estratégias acima, com foco em modificação da superfície, o que reduz eficazmente a hidrofiliabilidade dos produtos amiláceos sem afectar significativamente as características internas do material.

INTRODUCCIÓN

A inicios del siglo veinte surgió un nuevo tipo de materiales, los polímeros sintéticos, producidos a partir de compuestos químicos derivados de fuentes fósiles, los cuales se fueron desarrollando lentamente hasta la segunda guerra mundial, después de la cual se expandió la industria petroquímica y se impulso la síntesis de nuevos polímeros que rápidamente se difundieron y reemplazaron a otros materiales en diversas aplicaciones, llegando a ser tal su uso que algunos han denominado a este fenómeno la era del plástico [1, 2]. Los plásticos sintéticos de origen fósil son los materiales que dominan en la actualidad la mayoría de aplicaciones debido a su bajo costo, baja densidad, fácil transformación y aceptables propiedades mecánicas y de barrera [3]. No obstante, a pesar de sus ventajas, estos materiales pueden provocar graves inconvenientes de contaminación para el medio ambiente cuando son empleados en aplicaciones de corto uso y rápida eliminación, tal como es el caso de los empaques para alimentos [4]. La razón principal de lo anterior es su alta persistencia en el medio ambiente, algunos de estos plásticos pueden durar muchos años sin sufrir descomposición significativa, que ocasiona su acumulación descontrolada[5].

Como alternativa de solución a los problemas ambientales de los plásticos sintéticos ha surgido un nuevo grupo de polímeros fácilmente degradables y provenientes de fuentes naturales renovables, denominados plásticos o polímeros biodegradables [6]. Los plásticos biodegradables son materiales que mediante la acción de microorganismos o enzimas son degradados a compuestos de bajo peso molecular aprovechables por organismos pre-

PALABRAS CLAVE:

Polímeros Biodegradables, Modificación Superficial, Absorción de Agua

KEYWORDS:

Biodegradable Polymers, Superficial Modification, Water Absorption

PALAVRAS-CHAVE:

Polímeros Biodegradáveis, Modificação da Superfície, Absorção da Água

sentos en el medio ambiente [7, 8]. Estos plásticos son elaborados a partir de polímeros presentes en la naturaleza, tales como algunas proteínas y polisacáridos, como también a partir de polímeros obtenidos a través de procesos sintéticos orgánicos, tal como polilactonas y polilactidos [9, 10]. Uno de los polímeros naturales de los cuales se pueden elaborar plásticos biodegradables es el almidón, el cual es un polímero renovable, económico y de fácil transformación a diversos productos [11, 12].

Una de las principales limitaciones que poseen los plásticos derivados de almidón, es la elevada tendencia de estos materiales a absorber agua del ambiente, que provoca cambios en el comportamiento físico y mecánico de los productos finales, afectando su estabilidad en uso y en almacenamiento [13-15]. Para disminuir esta característica negativa del almidón se han planteado diversas estrategias, de las cuales se expondrán algunas de las más importantes en el presente artículo.

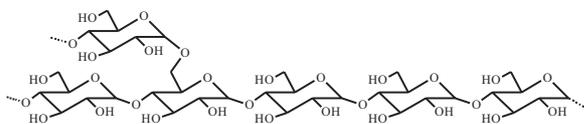
LA HIDROFILICIDAD DEL ALMIDÓN

La afinidad por el agua de los plásticos biodegradables derivados de almidón se debe esencialmente a la estructura y naturaleza química del almidón.

El almidón es un polisacárido conformado por dos polímeros: amilosa y amilopectina. La amilosa es un polímero principalmente lineal, con presencia de algunas ramificaciones, que consta de moléculas de glucosa unidas por enlaces glucosídicos α -D-(1-4), el número de unidades varía entre los diferentes tipos de almidones pero generalmente se encuentra entre 1000 unidades de glucosa por molécula de amilosa y tiene forma de espiral (Figura 1) [16].

La abundancia de grupos hidroxilo en la amilosa le otorga propiedades hidrofílicas a este polímero, impartándole afinidad por el agua, sin embargo, la amilosa tiende a agruparse muy estrechamente en forma paralela mediante la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo adyacentes reduciendo

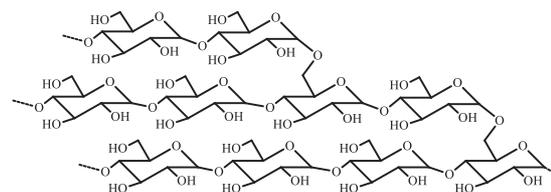
Figura 1. Estructura de un fragmento de amilosa.



esta afinidad [17, 18]. La amilopectina es un polímero ramificado formado por cadenas lineales constituidas por 15 a 35 moléculas de glucosa unidas por enlaces α -D-(1-4) y ramificaciones con enlaces α -D-(1-6) (Figura 2). La amilopectina tiene entre 5 a 6 por ciento de enlaces α -D-(1-6) y está constituida por alrededor de 100000 moléculas de glucosa. El gran tamaño y naturaleza ramificada de la amilopectina reduce la movilidad de los polímeros e interfiere su tendencia a orientarse muy estrechamente para permitir niveles significantes de enlaces de hidrógeno [19, 20].

La afinidad por el agua de los plásticos biodegradables derivados de almidón se debe esencialmente a la naturaleza hidrofílica del almidón, que puede ligar y retener moléculas de agua en su estructura a través de fuertes interacciones de enlaces de hidrógeno [21, 22]. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que algunos de los aditivos que se agregan para la fabricación de productos plásticos derivados de almidón, también pueden presentar tendencia a ligar en su estructura agua y por tanto pueden aumentar la absorción de agua de los productos. Por ejemplo, Godbillot y su grupo de trabajo [23] analizaron la capacidad de enlazamiento de agua de películas de almidón de trigo plastificadas con diferentes concentraciones de glicerol, encontrando un efecto directo del contenido de este plastificante sobre la absorción de agua de las películas, la hidratación dependió de la cantidad del plastificante y de la humedad relativa externa. En el anterior caso, el glicerol actúa como un elemento adicional que capta agua en su estructura a través de interacciones de hidrógeno favorecidas por los grupos hidroxilo que posee [24]. Se considera que en el caso de aditivos, por ejemplo plastificantes, su efecto hidrofílico dependerá de la fortaleza de la interacción con el almidón, una interacción fuerte puede disminuir el número de sitios disponibles para el agua y por tanto puede contribuir con la disminución de la absorción de agua, mientras que una interacción débil puede proveer sitios adicionales para la adsorción de agua [14, 25].

Figura 2. Estructura de un fragmento de amilopectina



ESTRATEGIAS PARA DISMINUIR LA HIDROFILICIDAD DEL ALMIDÓN

Para disminuir y controlar la hidrofiliidad de los plásticos derivados de almidón, actualmente se trabaja en tres estrategias principales: la modificación química del almidón, la asociación del almidón con otros polímeros menos hidrofílicos y la modificación superficial de los productos finales [26, 27]. La modificación química de los almidones es generalmente aplicada mediante reacciones de esterificación, eterificación, oxidación, cationización e injerto en los grupos hidroxilo del almidón, que genera nuevos grupos funcionales con menor hidrofiliidad [27-29]. La asociación del almidón con otros polímeros se realiza preferiblemente con polímeros biodegradables que posean un carácter menos hidrofílico y que además mejoren las propiedades mecánicas del almidón, esta asociación puede darse mediante conformación de mezclas o mediante productos multicapa [19]; los polímeros mayormente empleados para este propósito han sido poliésteres como la policaprolactona (PCL), poliésteramida (PEA), copolímeros de polihidroxibutirato con hidroxivaleratos (PHBV), copolímeros de polihidroxibutirato con hidroxioctanoato (PHBO), polibutilensuccinato/adipato (PBSA), copolímeros de polibutilenadipato tereftalato (PBAT), ácido poliláctico (PLA) y polihidroxiestere (PHEE) [30-37]. La modificación superficial únicamente intenta afectar las propiedades hidrofílicas superficiales del producto derivado de almidón bien sea mediante modificación química o física.

De estas estrategias, la modificación superficial es la más interesante, y en esta se centra la presente revisión, puesto que a través de ella únicamente se alteran las propiedades superficiales de los plásticos sin influir apreciablemente en la composición y características internas del material [38, 39]. La modificación superficial de los productos derivados de almidón puede realizarse mediante dos formas principales: la reacción química entre un reactivo externo y los grupos superficiales del almidón, y la deposición de una capa protectora sobre la superficie del producto (recubrimiento). Sobre estas dos formas de modificación superficial se profundiza a continuación.

MODIFICACIÓN SUPERFICIAL POR VÍA QUÍMICA

Las modificaciones de tipo químico superficial se efectúan esencialmente mediante la conversión de los

grupos hidroxilo del almidón a grupos funcionales menos hidrofílicos, principalmente éster y éter, a través de reacción con diversos compuestos.

Bengtsson y sus colaboradores [40], efectuaron la esterificación superficial de películas de almidón de papa mediante la reacción de muestras del producto inmersas en soluciones de cloruro de octanoilo con piridina, obteniendo disminución en la velocidad de transmisión de vapor y en la absorción de agua del material modificado respecto al material sin tratamiento, por ejemplo, mientras para las películas sin tratamiento químico se encontró un valor de transmisión de vapor de agua de 13,9 g/m²h y una absorción de agua de 63%, para películas con un grado de sustitución de 2,11 se obtuvo un valor de 7,8 g/m²h para la transmisión de vapor de agua y de 42% para la absorción de agua, adicionalmente se observó una disminución lineal de estos parámetros respecto al aumento del grado de sustitución de los grupos hidroxilo del almidón. Carvalho y colaboradores [41], trataron películas de almidón de maíz con diferentes reactivos, entre ellos algunos isocianatos, copolímeros de estireno con glicidilmetacrilato y cloruro de estearoilo, determinando el grado de hidrofiliidad de los películas mediante la medición del ángulo de contacto superficial con agua, técnica en la cual se deposita una gota del líquido de ensayo sobre la muestra y se determina el valor del ángulo formado entre la superficie y la línea tangente a la superficie curva de la gota en el punto de contacto de las fases [42], para las películas tratadas con los reactivos se obtuvo valores mayores a 80° en tanto que para la película no tratada el ángulo de contacto fue de 32°, un incremento en el ángulo de contacto de una superficie con agua está relacionado con una disminución en el grado de hidrofiliidad del material [43, 44], de tal forma que los reactivos mostraron un efecto positivo en el descenso de la afinidad superficial de la película por agua. Zhou y su grupo de trabajo [45] modificaron películas de almidón de maíz a través de esterificación superficial de los grupos hidroxilo del almidón con anhídrido succínico de dodecenilo, logrando reducción en un 22% en el contenido de humedad en equilibrio del producto a un 95% de humedad relativa y un aumento en un 82% en el ángulo de contacto superficial con agua.

La modificación química superficial también se ha efectuado mediante la ayuda de métodos físicos. Zhou y sus colaboradores [38] irradiaron láminas de almidón de maíz con luz ultravioleta, en presencia de

benzoato de sodio como fotosensibilizador, que indujo entrecruzamientos moleculares en la superficie de los productos, los resultados de la medición del ángulo de contacto con agua y la absorción de humedad mostraron una disminución significativa del carácter hidrofílico de la superficie de las láminas y un aumento de la resistencia del material hacia el agua, mientras la lámina sin tratamiento presentó un valor de 59° de ángulo de contacto, las láminas irradiadas alcanzaron valores de 95°, en tanto la absorción de humedad disminuyó un 17% para las muestras irradiadas respecto a las muestras sin tratamiento. Andrade y colaboradores [46], modificaron la superficie de películas de almidón de maíz mediante la deposición de una película delgada de carbono hidrogenado amorfo, obtenida por exposición del producto a un plasma de baja presión de 1-buteno, generado en un equipo de *sputtering* de radiofrecuencia con sistema de diodo, el tratamiento logró disminuir la absorción de agua en un 54% y el ángulo de contacto paso de valores menores a 40° para las películas sin tratar a alcanzar valores superiores a 80°, mostrándose una reducción del carácter hidrofílico de las películas de almidón. Bastos y su grupo de trabajo [47], trataron películas de almidón de maíz con plasmas de bajo poder de hexafluoruro de azufre (SF_6), logrando la incorporación superficial de flúor y azufre que ocasionó un cambio importante en el comportamiento hidrofílico del material, alcanzando ángulos de contacto con agua hasta de 130° que correlacionan con un material hidrofóbico. En trabajos realizados por Han y colaboradores [48], se sometieron bandejas elaboradas con almidón a plasmas de hexafluoruro de azufre con tetrafluoruro de carbono encontrándose la formación de capas superficiales enriquecidas en flúor en las bandejas, que debido a su alta hidrofobicidad presentaron ángulos de contacto con agua hasta de 150°, la absorción de agua bajo hasta un 88% y la transmisión de vapor de agua disminuyó hasta 80%, de tal forma que la capas de flúor superficiales formadas restringieron la adhesión y el paso del agua al interior de la matriz de la muestras tratadas.

MODIFICACIÓN SUPERFICIAL MEDIANTE APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS

Además de emplearse modificaciones químicas para cambiar las características hidrofílicas superficiales de productos plásticos de almidón, otra tendencia importante ha sido la incorporación de recubrimientos, preferiblemente biodegradables, sobre la superficie de los productos. Glenn y colaboradores [49], recubrie-

ron con películas de aluminio (*foil*), alcohol polivinílico y cloruro de polivinilo, bandejas espumadas moldeadas con almidón de trigo, logrando en los productos finales valores de absorción de agua y permeancia al vapor de agua muy similar a la de bandejas elaboradas con poliestireno expandido, polímero sintético tradicional utilizado para estos productos. Bangyekan y su grupo [50], recubrieron películas de almidón de yuca con quitosano en diferentes concentraciones, encontrando mejoras apreciables en las propiedades físicas de las películas, sobre todo reducción en la humectabilidad de los productos y disminución en su permeabilidad al vapor de agua, la presencia de grupos acetilo hidrofóbicos en el quitosano genera una superficie menos hidrofílica en las películas. Jayasekara y sus colaboradores [51], prepararon mezclas de almidón y alcohol polivinilo de las cuales obtuvieron películas que fueron recubiertas con quitosano, los productos obtenidos presentaron valores de ángulo de contacto de 76° que respecto a las muestras sin recubrir con valores de 44°, evidenciaron productos menos hidrofílicos. Importantes también son las investigaciones con recubrimientos formados a partir de resinas naturales, tal como el trabajo de Phan y colaboradores [52] que recubrieron películas comestibles de almidón de yuca con goma Shellac, alcanzando valores del ángulo de contacto con agua hasta 92° y una reducción de hasta veinte veces en la capacidad de absorción de agua del producto, en el caso de esta resina fue necesaria la incorporación de polietilenglicol como agente plastificante para aumentar la flexibilidad del recubrimiento y evitar su fractura.

CONCLUSIONES

El almidón es un polímero natural que posee gran cantidad de grupos hidroxilo en su estructura que le confieren una gran hidrofiliidad, la cual se mantiene en los productos plásticos biodegradables obtenidos a partir de él. Para lograr disminuir esta tendencia hacia la absorción de agua y evitar los efectos negativos de este comportamiento, se han efectuado diversas investigaciones concentradas principalmente en la modificación del almidón natural mediante reacciones químicas que alteran los grupos hidroxilo, asociándolo con otros polímeros menos hidrofílicos o modificando la superficie de los productos finales para alterar por vía química los grupos hidroxilo exteriores o mediante vía física empleando sistemas de bloqueo como recubrimientos superficiales. La modificación superficial de los productos derivados de almidón permite

una disminución importante de la hidrofiliidad sin afectar apreciablemente las propiedades del material, empleando tratamientos menos severos y únicamente externos al producto, que tienen la posibilidad de ser más económicos y sencillos.

REFERENCIAS

- [1] NACEUR BELGACEM, M. and GANDINI, A. eds. Monomers, polymers and composites from renewable resources. Oxford (United Kingdom): Elsevier Ltd, 2008, p. 1-3.
- [2] YOUNG, R. and LOVELL, P. Introduction to polymers. 3 ed. Boca Raton (USA): CRC Press, 2011, p. 3-4.
- [3] ROSATO, D. Plastics end use applications. New York (USA): Springer, 2011, p. 11-18.
- [4] GROSS, R. and KALRA, B. Biodegradable polymers for the environment. *Science*, 297 (5582), 2002, p. 803-807.
- [5] SATYANARAYANA, K. G., ARIZAGA, G. and WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers: an overview. *Progress in Polymer Science*, 34 (9), 2009, p. 982-1021.
- [6] EBNESAJJAD, S. ed. Handbook of biopolymers and biodegradable plastics: properties, processing and applications. Waltham (USA): Elsevier Inc., 2013, p. 109-128.
- [7] CHIELLINI, E. ed. Environmentally compatible food packaging. New York (USA): Woodhead Publishing Limited, 2008, p. 18-19.
- [8] SHARMA, S. and MUDHOO, A. eds. A handbook of applied biopolymer technology: synthesis, degradation and applications. Cambridge (United Kingdom): RSC Publishing, 2011, p. 332-364.
- [9] FAHLMAN, B. Materials chemistry. 2 ed. New York (USA): Springer, 2011, p. 393-395.
- [10] VIEIRA, M., da SILVA, M., dos SANTOS, L. and BEPPU, M. Natural-based plasticizers and biopolymer films: a review. *European Polymer Journal*, 47 (3), 2011, p. 254-263.
- [11] AHMED, J., TIWARI, B., IMAM, S. and RAO, M.A. eds. Starch-based polymeric materials and nanocomposites: chemistry, processing and applications. Boca Raton (USA): CRC Press, 2012, p. 1-4.
- [12] KALIA, S. and AVÉROUS, L. eds. Biopolymers: biomedical and environmental applications. Massachusetts (USA): Scrivener Publishing LLC, 2011, p. 81-95.
- [13] NAVIA, D., VILLADA, H. y AYALA, A. Isotermas de adsorción de bioplásticos de harina de yuca moldeados por compresión. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 9, 2011, p. 77-87.
- [14] AYADI, F. and DOLE, P. Stoichiometric interpretation of thermoplastic starch water sorption and relation to mechanical behavior. *Carbohydrate Polymers*, 84 (3), 2011, p. 872-880.
- [15] PERDOMO, J., COVA, A., SANDOVAL, A. J., GARCIA, L., LAREDO, E. and MÜLLER, A. J. Glass transition temperatures and water sorption isotherms of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, 76 (2), 2009, p. 305-313.
- [16] BeMILLER, J. and WHISTLER, R. eds. Starch: chemistry and technology. 3 ed. New York (USA): Academic Press, 2009, p. 149, 173.
- [17] SMITH, R. ed. Biodegradable polymers for industrial applications. Boca Raton (USA): CRC Press, 2005, p. 357-362.
- [18] WILLIAMS, P. ed. Renewable resources for functional polymers and biomaterials. Cambridge (United Kingdom): RSC Publishing, 2011, p. 130-165.
- [19] JANSSEN, L. and MOSCICKI, L. eds. Thermoplastic starch: a green material for various industries. Weinheim (Germany): WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2009, p. 3-16, 78.
- [20] WROLSTAD, R. Food carbohydrate chemistry. Oxford (United Kingdom): John Wiley & Sons, Inc., 2012, p. 107-131.
- [21] COVA, A., SANDOVAL, A., BALSAMO, V. and MÜLLER, A. The effect of hydrophobic modifications on the adsorption isotherms of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, 81 (3), 2010, p. 660-667.
- [22] COPELAND, L., BLAZEK, J., SALMAN, H. and TANG, M. Form and functionality of starch. *Food Hydrocolloids*, 23 (6), 2009, p. 1527-1534.
- [23] GODBILLOT, L., DOLE, P., JOLY, C., ROGÉ, B. and MATHLOUTHI, M. Analysis of water binding in starch plasticized films. *Food Chemistry*, 96 (3), 2006, p. 380-386.
- [24] LIU, P., XIE, F., LI, M., LIU, X., YU, L., HALLEY, P. and CHEN, L. Phase transitions of maize starches with different amylose contents in glycerol-water systems. *Carbohydrate Polymers*, 85 (1), 2011, p. 180-187.
- [25] KASAPIS, S., NORTON, I. and UBBINK, J. eds. Modern biopolymer science. San Diego (USA): Academic Press, 2009, 640 p.

- [26] BERTOLINI, A. Starches: characterization, properties and applications. New York (USA): CRC Press, 2010, p. 14, 106-122.
- [27] KAUR, B., ARIFFIN, F., BHAT, R. and KARIN, A. Progress in starch modification in the last decade. *Food Hydrocolloids*, 26 (2), 2012, p. 398-404.
- [28] FORMAL, J., SADOWSKA, J., BLASZCZAK, W., JELINSKI, T., STASIAK, M., MOLEND, M. and HAJNOS, M. Influence of some chemical modifications on the characteristics of potato starch powders. *Journal of Food Engineering*, 108 (4), 2012, p. 515-522.
- [29] MOAD, G. Chemical modification of starch by reactive extrusion. *Progress in Polymer Science*, 36 (2), 2011, p. 218-237.
- [30] AVEROUS, L., MORO, L., DOLE, P. and FRINGANT, C. Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone. *Polymer*, 41 (11), 2000, p. 4157-4167.
- [31] AVEROUS, L., FAUCONNIER, N., MORO, L. and FRINGANT, C. Blends of thermoplastic starch and polyesteramide: processing and properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 76 (7), 2000, p. 1117-1128.
- [32] GODBOLE, S., GOTE, S., LATKAR, M. and CHAKRABARTI, T. Preparation and characterization of biodegradable poly-3-hydroxybutyrate-starch blend films. *Bioresource Technology*, 86 (1), 2003, p. 33-37.
- [33] AVEROUS, L. and POLLET, E. eds. *Environmental silicate nano-biocomposites*. London (United Kingdom): Springer, 2012, p. 13-39.
- [34] YU, L., DEAN, K., YUAN, Q., CHEN, L. and ZHANG, X. Effect of compatibilizer distribution on the blends of starch/biodegradable polyesters. *Journal of Applied Polymer Science*, 103 (2), 2007, p. 812-818.
- [35] BRANDELERO, R., YAMASHITA, F. and GROSSMANN, M. The effect of surfactant Tween 80 on the hydrophilicity, water vapor permeation, and the mechanical properties of cassava starch and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blend films. *Carbohydrate Polymers*, 82 (4), 2010, p. 1102-1109.
- [36] HUNEULT, M. and LI, H. Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. *Polymer*, 48 (1), 2007, p. 270-280.
- [37] WALIA, P., LAWTON, J. and SHOGREN, R. Mechanical properties of thermoplastic starch/poly(hydroxy ester ether) blends: effect of moisture during and after processing. *Journal of Applied Polymer Science*, 84 (1), 2002, p. 121-131.
- [38] ZHOU, J., ZHANG, J., MA, Y. and TONG, J. Surface photo-crosslinking of corn starch sheets. *Carbohydrate Polymers*, 74 (3), 2008, p. 405-410.
- [39] MORENT, R., DE GEYTER, N., DESMET, T., DUBRUEL, P. and LEYS, C. Plasma surface modification of biodegradable polymers: a review. *Plasma Processes and Polymers*, 8 (3), 2011, p. 171-190.
- [40] BENGTSSON, M., KOCH, K. and GATENHOLM, P. Surface octanoylation of high-amylose potato starch films. *Carbohydrate Polymers*, 54 (1), 2003, p. 1-11.
- [41] CARVALHO, A., CURVELO, A. and GANDINI, A. Surface chemical modification of thermoplastic starch: reactions with isocyanates, epoxy functions and stearoyl chloride. *Industrial Crops and Products*, 21 (3), 2005, p. 331-336.
- [42] XU, Z., HUANG, X. and WAN, L. *Surface engineering polymer membranes*. Berlin (Germany): Springer-Verlag GmbH, 2009, p. 44-52.
- [43] BUTT, H. and KAPPL, M. *Surface and interfacial forces*. Weinheim (Germany): WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2010, p. 135-136.
- [44] ZENG, J., JIAO, L., LI, Y., SRINIVASAN, M., LI, T. and WANG, Y. Bio-based blends of starch and poly(butylene succinate) with improved miscibility, mechanical properties, and reduced water absorption. *Carbohydrate Polymers*, 83 (2), 2011, p. 762-768.
- [45] ZHOU, J., REN, L., TONG, J., XIE, L. and LIU, Z. Surface esterification of corn starch films: reaction with dodecenyl succinic anhydride. *Carbohydrate Polymers*, 78 (4), 2009, p. 888-893.
- [46] ANDRADE, C., SIMÃO, R., THIRÉ, R. and ACHETE, C. Surface modification of maize starch films by low-pressure glow 1-butene plasma. *Carbohydrate Polymers*, 61 (4), 2005, p. 407-413.
- [47] BASTOS, D., SANTOS, A., DA SILVA, M. and SIMÃO, R. Hydrophobic corn starch thermoplastic films produced by plasma treatment. *Ultramicroscopy*, 109 (8), 2009, p. 1089-1093.
- [48] HAN, Y., MANOLACH, S., DENES, F. and ROWELLI, R. Cold plasma treatment on starch foam reinforced with wood fiber for its surface hydrophobicity. *Carbohydrate Polymers*, 86 (2), 2011, p. 1031-1037.

- [49] GLENN, G., ORTS, W., NOBES, G. and GRAY, G. In situ laminating process for baked starch-based foams. *Industrial Crops and Products*, 14 (2), 2001, p. 125-134.
- [50] BANGYEKAN, C., AHT-ONG, D. and SRIKULKIT, K. Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films. *Carbohydrate Polymers*, 63 (1), 2006, p. 61-71.
- [51] JAYASEKARA, R., HARDING, I., BOWATER, I., CHRISTIE, G. and LONERGAN, G. Preparation, surface modification and characterisation of solution cast starch PVA blended films. *Polymer Testing*, 23 (1), 2004, p. 17-27.
- [52] PHAN THE, D., DEBEAUFORT, F., LUU, D. and VOILLEY, A. Moisture barrier, wetting and mechanical properties of shellac/agar or shellac/cassava starch bilayer bio-membrane for food applications. *Journal of Membrane Science*, 325 (1), 2008, p. 277-283.