

## ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΨΥΧΡΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟΝ ΠΟΛΥ-3-ΥΔΡΟΞΥ-ΒΟΥΤΥΡΙΚΟ ΕΣΤΕΡΑ (PHB)

Α. Σπανού<sup>1\*</sup>, Θ. Καρώνη<sup>1</sup>, Θ. Τσιρώνη<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Ελλάδα

(\*[sp.katerin@aua.gr](mailto:sp.katerin@aua.gr))

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο πολυ-3-υδροξυ-βουτυρικός εστέρας (PHB), που ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία των πολυ(υδροξυ-αλκανοϊκών) εστέρων (PHAs), είναι ένα βιοαποικοδομήσιμο θερμοπλαστικό πολυμερές βιολογικής βάσης (bio-based) <sup>[1]</sup> που παράγεται εντός των βακτηριακών κυττάρων ως δευτερογενής μεταβολίτης <sup>[2]</sup>. Συγκριτικά με άλλα PHAs, το PHB χαρακτηρίζεται από καλύτερες ιδιότητες φραγμού ως προς το οξυγόνο και την υγρασία, και βελτιωμένη αντοχή στην υπεριώδη ακτινοβολία (UV), καθιστώντας το κατάλληλο για χρήση ως εναλλακτικό υλικό συσκευασίας τροφίμων <sup>[1, 3-4]</sup>. Ωστόσο, εξαιτίας της υψηλής κρυσταλλικότητας του, παρουσιάζει περιορισμένες αντοχές σε μηχανικές καταπονήσεις <sup>[4-6]</sup>. Η επιφανειακή επεξεργασία των πολυμερών με ψυχρό πλάσμα (CP) αποτελεί μια εναλλακτική τεχνική που δύναται να συνεισφέρει στην ανάπτυξη υλικών συσκευασίας με επιθυμητά χαρακτηριστικά, καθώς μπορεί να τροποποιήσει τις μηχανικές ιδιότητες, τις ιδιότητες φραγμού και την υδροφοβικότητα των υλικών <sup>[7-8]</sup>. Αντικείμενο της παρούσας έρευνας είναι η επίδραση της επεξεργασίας με CP στις επιφανειακές ιδιότητες και τη διαπερατότητα των υλικών συσκευασίας από PHB.

Παρήχθησαν φύλλα από PHB με την μέθοδο solvent casting (χύτευση με διαλύτη). Το CP εφαρμόστηκε στην επιφάνεια των υλικών και από τις δύο πλευρές με χρήση του jet πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης kINPen<sup>®</sup>IND (neorplas GmbH, Germany) συνεχούς ροής (αργό, 4 L/min) για διάρκεια 10 min. Προσδιορίστηκε η διαπερατότητα των υλικών σε υγρασία (Water Vapor Permeability, WVP), ενώ η υδροφοβικότητα της επιφάνειας των υλικών χαρακτηρίστηκε μέσω της γωνίας επαφής του νερού με χρήση γωνιομέτρου. Διερευνήθηκε το φαινόμενο της γήρανσης (χρόνος επαναφοράς της επιφάνειας στην αρχική της κατάσταση), καθώς και ο χρόνος βιοαποικοδόμησης των υλικών σε χώμα. Τα παραγόμενα φύλλα χρησιμοποιήθηκαν περαιτέρω για την παραγωγή άκαμπτων συσκευασιών, ως εναλλακτική βιοαποικοδομήσιμη συσκευασία, η αποτελεσματικότητα της οποίας μελετήθηκε για τη συντήρηση προϊόντων συμπυκνωμένου χυμού τομάτας.

Η επεξεργασία των παραχθέντων υλικών με CP συντέλεσε στην ελάττωση του υδροφοβικού τους χαρακτήρα, καθώς η γωνία επαφής του νερού μειώθηκε κατά 46%, από 92° σε 49°. Η επίδραση της επεξεργασίας στην επιφάνεια των υλικών ήταν σχετικά μεγάλης διάρκειας, τουλάχιστον 15 ημερών, ενώ ο μεγαλύτερος ρυθμός επαναφοράς αυτής παρατηρήθηκε κατά τις πρώτες ώρες αμέσως μετά την επεξεργασία. Η εφαρμογή CP καθυστέρησε τον απαιτούμενο χρόνο βιοαποικοδόμησης κατά τουλάχιστον 46 ημέρες, καθιστώντας το επεξεργασμένο υλικό κατάλληλο για τη συσκευασία τροφίμων μεγαλύτερης διάρκειας ζωής.

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** πολυ-3-υδροξυ-βουτυρικός εστέρας (PHB), ψυχρό πλάσμα, βιώσιμη συσκευασία, επιφανειακή τροποποίηση πολυμερών

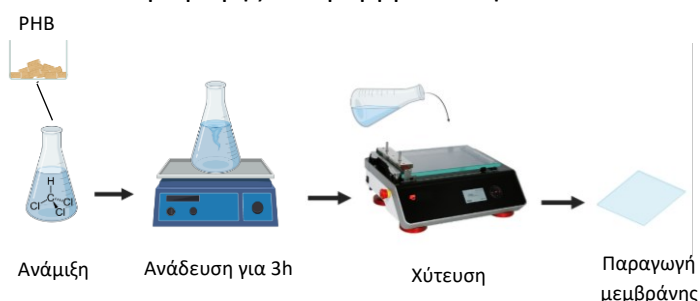
## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο πολυ-3-υδρόξυ-βουτυρικός εστέρας (PHB) έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον στην βιομηχανία συσκευασίας τροφίμων τα τελευταία χρόνια, λόγω του ότι προέρχεται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, καθώς επίσης και λόγω της υψηλής αντοχής του, των ικανοποιητικών ιδιοτήτων φραγμού και της ενισχυμένης βιοαποικοδόμησης του στο περιβάλλον. Ωστόσο, το PHB παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα, όπως περιορισμένη δυνατότητα επεξεργασίας και υψηλή ευθραυστότητα, αφού χαρακτηρίζεται από χαμηλή θερμική σταθερότητα και υψηλή κρυσταλλικότητα, γεγονός που περιορίζει την ευρεία βιομηχανική χρήση του<sup>[4]</sup>. Μία από τις προκλήσεις που αντιμετωπίζει η βιομηχανία συσκευασίας τροφίμων στις προσπάθειές της να παράγει βιοδιασπώμενες πρωτογενείς συσκευασίες είναι η αντιστοιχία της ανθεκτικότητας της συσκευασίας με τη διάρκεια ζωής του προϊόντος, αφού τα υλικά συσκευασίας θα πρέπει να παραμένουν σταθερά κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης μέχρι την απόρριψη<sup>[1]</sup>. Η επεξεργασία των πολυμερών με ψυχρό πλάσμα (CP) δύναται να τροποποιήσει την επιφάνεια τους προσδίδοντας τους επιθυμητές ιδιότητες. Ως εκ τούτου, αντικείμενο της παρούσας έρευνας είναι η επίδραση της επεξεργασίας με CP στη βιοαποικοδόμηση και στις επιφανειακές ιδιότητες των υλικών συσκευασίας από PHB.

## ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

### Προετοιμασία δειγμάτων

Για την παραγωγή μεμβρανών με βάση το PHB χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος χύτευσης με διαλύτη (solvent casting method). Το PHB (Kaneka Biopolymers, Tokio, Japan), που ήταν σε μορφή σφαιριδίων (pellet), αναμίχθηκε με χλωροφόρμιο (MERCK, Milan, Italy) σε ποσότητα 10% w/v<sub>διαλύματος</sub>. Όλες οι μεμβράνες χυτεύτηκαν με χρήση της συσκευής TQC Sheen Automatic Film Applicator Compact (Industrial Physics LLC, Boston, Massachusetts, USA), που ήταν εξοπλισμένη με γυάλινη επιφάνεια και ρυθμιζόμενο φιλογράφο, που διασφάλισε την ομοιομορφία του πάχους της μεμβράνης. Η διαδικασία παραγωγής των μεμβρανών φαίνεται συνοπτικά στο Σχήμα 1.



**Σχήμα 1.** Διαδικασία παραγωγής μεμβρανών από PHB.

### Επεξεργασία με CP

Για την επεξεργασία των δειγμάτων με CP, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή παραγωγής πλάσματος kINPen®IND (Leibniz Institute for Plasma Science and Technology, INP Greifswald, Germany). Τα φιλμ του υλικού, αφού κόπηκαν στις κατάλληλες διαστάσεις (2.5×2.5 cm), τοποθετήθηκαν προς επεξεργασία κάτω από το ακροφύσιο του jet πλάσματος. Η θερμοκρασία του πλάσματος ήταν περίπου 35 °C και ως αέριο τροφοδοσίας χρησιμοποιήθηκε το ευγενές αέριο αργό (argon N50, Air Liquide). Η απόσταση των δειγμάτων από την πηγή ψυχρού πλάσματος ήταν σε όλες τις περιπτώσεις 1 cm, προκειμένου να εξασφαλιστεί η ομοιομορφή επεξεργασία



**Σχήμα 2.** Επεξεργασία μεμβρανών PHB με CP αργού.

των δειγμάτων και η επαναληψιμότητα της μεθόδου. Η ροή του αερίου (αργό καθαρότητας 99,999%) ρυθμίστηκε στα 4 L/min και τα δείγματα επεξεργάστηκαν για 10 min από κάθε πλευρά.

### Δοκιμή βιοαποικοδόμησης

Για τον προσδιορισμό της βιοαποικοδομησιμότητας των υλικών χρησιμοποιήθηκε χώμα απαλλαγμένο από παθογόνους μικροοργανισμούς με pH 6.5-7.0 και υγρασία 30-35%, το οποίο περάστηκε πριν χρησιμοποιηθεί από κόσκινο με οπές διαμέτρου 4 mm. Τα δείγματα τοποθετούνταν ανά δύο σε αεροστεγή γυάλινα δοχεία 1.5 L με χώμα και θάβονταν σε βάθος 5 cm. Η δοκιμή βιοαποικοδόμησης έλαβε χώρα σε δύο θερμοκρασίες, στους  $16\pm 2^\circ\text{C}$  και  $25\pm 1^\circ\text{C}$  και προσδιορίστηκαν η απώλεια βάρους (%) και η υδροφοβικότητα των δειγμάτων.

#### ▪ Απώλεια βάρους

Η απώλεια βάρους κατά τη βιοαποικοδόμηση σε χώμα προσδιορίστηκε με χρήση αναλυτικού ζυγού ακρίβειας 0,0001 g. Η απώλεια βάρους % προσδιορίστηκε ως εξής:

$$(W_0 - W_f) / W_0 \times 100$$

όπου,

$W_0$ , αρχικό βάρος (g)

$W_f$ , τελικό βάρος (g)

#### ▪ Υδροφοβικότητα/Γωνία επαφής νερού (Water Contact Angle, WCA)

Η υδροφοβικότητα της επιφάνειας των υλικών χαρακτηρίστηκε μέσω της γωνίας επαφής μιας προσπιπτόμενης σταγόνας απεσταγμένου νερού ( $\text{dH}_2\text{O}$ ) επί των μεμβρανών, με χρήση του γωνιομέτρου Theta Flow Optical Tensiometer (Biolin Scientific, Gothenburg, Sweden). Η επεξεργασία των δεδομένων που συλλέχθηκαν έγινε με τη βοήθεια του λογισμικού OneAttension. Τα δείγματα προσαρτήθηκαν σε αντικειμενοφόρο πλάκα μικροσκοπίου ( $75 \times 26 \text{ mm}$ ) με χρήση χαρτοταινίας. Το όργανο ρυθμίστηκε προκειμένου να ρίχνει μια σταγόνα όγκου 4  $\mu\text{L}$   $\text{dH}_2\text{O}$  πάνω στο φιλμ, ενώ η κάμερα ήταν ρυθμισμένη να καταγράφει την τιμή της WCA με συχνότητα 6 FPS για συνολικά 10 sec. Από όλες τις καταγεγραμμένες τιμές το λογισμικό υπολόγισε τη μέση WCA.

Συμπληρωματικά εξετάστηκε το φαινόμενο της γήρανσης, που αφορά στην επαναφορά της επιφάνειας του υλικού στην αρχική της κατάσταση με το πέρασμα του χρόνου, και ως εκ τούτου στην επαναφορά και όλων των ιδιοτήτων του υλικού έπειτα από επεξεργασία με CP. Η γήρανση προσδιορίστηκε μέσω της WCA για συνολικό διάστημα 15 ημερών σε δείγματα που αποθηκεύτηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος  $25\pm 1^\circ\text{C}$  και  $\text{RH}=55\pm 5\%$ .

Τέλος, προσδιορίστηκε ο ρυθμός μεταφοράς υδρατμών (Water Vapor Transmission Rate, WVTR) και η διαπερατότητα σε υδρατμούς (Water Vapor Permeability, WVP) βαρομετρικά χρησιμοποιώντας τη μέθοδο ASTM E96/E96M-14 με μικρές τροποποιήσεις (ASTM, 2005) στα επεξεργασμένα και ανεπεξέργαστα δείγματα PHB. Οι μεμβράνες σφραγίστηκαν επί γυάλινων φιαλιδίων 25 ml γεμάτων με 2 g άνυδρου  $\text{CaCl}_2$  (0% RH). Τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα που περιείχε  $\text{BaCl}_2$  (90% RH) σε θάλαμο θερμοκρασίας  $25^\circ\text{C}$ . Η WVTR προσδιορίστηκε βαρομετρικά με ζύγιση της ημερήσιας αύξησης του βάρους των φιαλιδίων σε συνάρτηση με το χρόνο. Όλες οι μεμβράνες μετρήθηκαν σε 10 επαναλήψεις. Η WVTR ( $\text{g}/(\text{ημέρα}\times\text{m}^2)$ ) και η WVP ( $\text{g}\times\text{mm}/(\text{kPa}\times\text{ημέρα}\times\text{m}^2)$ ) υπολογίστηκαν σύμφωνα με τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$\text{WVTR} = \frac{\Delta W}{\Delta t} \times A \quad (1)$$

όπου  $\frac{\Delta W}{\Delta t}$  η αύξηση του βάρους των φιαλιδίων σε συνάρτηση με το χρόνο ( $\text{g}/\text{ημέρα}$ ) και A το εμβαδόν της εκτεθειμένης επιφάνειας της μεμβράνης ( $\text{m}^2$ ).

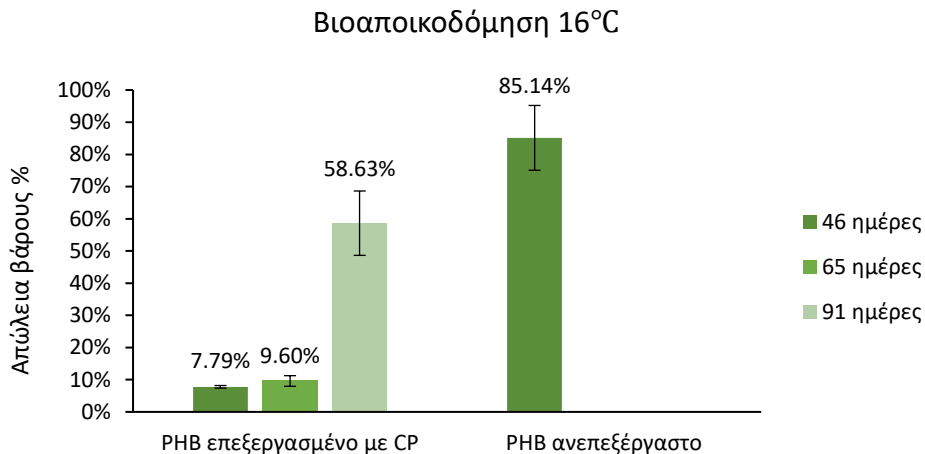
$$\text{WVP} = \text{WVTR} \times \frac{L}{\Delta P} \quad (2)$$

όπου L η μέση τιμή του πάχους των μεμβρανών (mm) και  $\Delta P$  η διαφορά της πίεσης των ατμών στις δύο πλευρές των μεμβρανών (kPa).

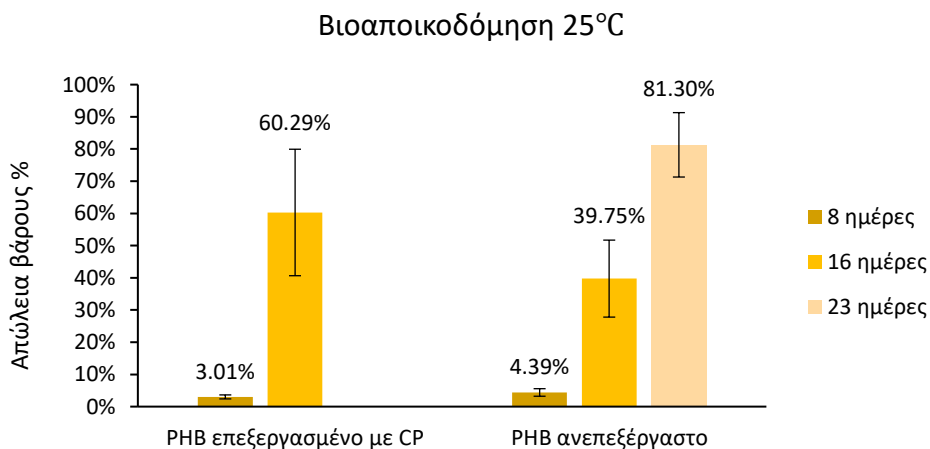
## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### Απώλεια βάρους

Τα αποτελέσματα της απώλειας βάρους (%) για τις δοκιμές βιοαποικοδόμησης στους  $16\pm 2^\circ\text{C}$  και  $25\pm 1^\circ\text{C}$  παρουσιάζονται στα Σχήματα 3 και 4. Όσον αφορά τη δοκιμή στους  $16\pm 2^\circ\text{C}$ , φαίνεται από τα αποτελέσματα ότι για τα επεξεργασμένα με CP δείγματα PHB απαιτήθηκε περισσότερος χρόνος προκειμένου να βιοαποικοδομηθούν πλήρως. Συγκεκριμένα, κατά τις πρώτες 65 ημέρες το βάρος τους μειώθηκε κατά  $9.60\pm 1.65\%$ , ενώ μέχρι τη 91<sup>η</sup> ημέρα είχαν χάσει το  $58.63\pm 10.04\%$  του αρχικού τους βάρους. Έπειτα από 119 ημέρες βιοαποικοδόμησης, δεν εντοπίστηκαν δείγματα ή θραύσματα αυτών. Αντίθετα, τα μη επεξεργασμένα δείγματα PHB είχαν απωλέσει το  $85.14\pm 10.06\%$  του αρχικού βάρους τους από την 46<sup>η</sup> ημέρα, ενώ μετά από 65 ημέρες δεν εντοπίστηκαν δείγματα ή θραύσματα αυτών. Όσον αφορά τη δοκιμή στους  $25\pm 1^\circ\text{C}$  παρατηρήθηκαν τα αντίθετα αποτελέσματα, δηλαδή τα επεξεργασμένα με CP δείγματα PHB βιοαποικοδομήθηκαν ταχύτερα από τα ανεπεξέργαστα. Συγκεκριμένα, μετά από 16 ημέρες βιοαποικοδόμησης σε χώμα, το βάρος των επεξεργασμένων δειγμάτων μειώθηκε κατά  $60.29\pm 19.64\%$ , ενώ των ανεπεξέργαστων κατά  $39.75\pm 11.96\%$ . Κατά την 23<sup>η</sup> ημέρα βιοαποικοδόμησης δεν εντοπίστηκαν δείγματα ή θραύσματα των επεξεργασμένων δειγμάτων, ωστόσο βρέθηκαν μέρη των ανεπεξέργαστων δειγμάτων τα οποία είχαν χάσει το  $81.30\pm 10.05\%$  του αρχικού τους βάρους.



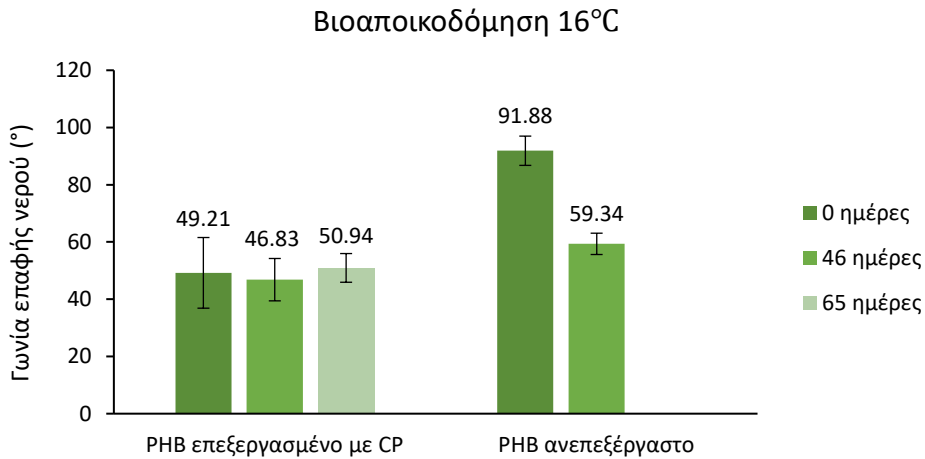
**Σχήμα 3.** Απώλεια βάρους (%) των επεξεργασμένων με CP και ανεπεξέργαστων δειγμάτων PHB κατά τη βιοαποικοδόμηση τους σε χώμα στους  $16\pm 2^\circ\text{C}$ .



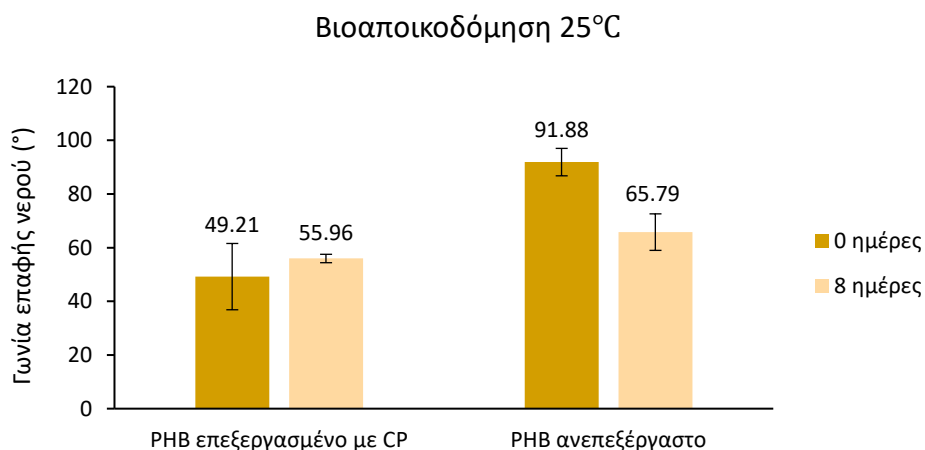
**Σχήμα 4.** Απώλεια βάρους (%) των επεξεργασμένων με CP και ανεπεξέργαστων δειγμάτων PHB κατά τη βιοαποικοδόμηση τους σε χώμα στους  $25\pm 1^\circ\text{C}$ .

### Γωνία Επαφής Νερού (WCA)

Η αύξηση της υδροφιλικότητας σχετίζεται με μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης νερού από την επιφάνεια του υλικού, η οποία οδηγεί σε μεγαλύτερο ρυθμό υδρόλυσης, γεγονός που καθιστά την WCA σημαντικό δείκτη για τον προσδιορισμό του βαθμού βιοαποικοδόμησης ενός πολυμερούς. Τα αποτελέσματα της WCA ( $^{\circ}$ ) για τις δοκιμές βιοαποικοδόμησης στους  $16\pm 2^{\circ}\text{C}$  και  $25\pm 1^{\circ}\text{C}$  παρουσιάζονται στα Σχήματα 5 και 6. Η αρχική WCA των δειγμάτων PHB που δεν υπέστησαν επεξεργασία ήταν  $91.88\pm 5.11^{\circ}$ , υποδεικνύοντας τον υδροφοβικό χαρακτήρα τους, ενώ αμέσως μετά την επεξεργασία με CP τα δείγματα μετατράπηκαν σε υδρόφιλα, λαμβάνοντας τιμές WCA  $49.21\pm 12.35^{\circ}$ . Όσον αφορά τα επεξεργασμένα δείγματα, και στις δύο δοκιμές βιοαποικοδόμησης στους  $16\pm 2^{\circ}\text{C}$  και  $25\pm 1^{\circ}\text{C}$ , οι τιμές της WCA δεν παρουσίασαν σημαντικές αυξομειώσεις και κυμάνθηκαν από  $46.83^{\circ}$  έως  $55.96^{\circ}$ . Η μικρή αύξηση της WCA μετά από 8 ημέρες βιοαποικοδόμησης στους  $25\pm 1^{\circ}\text{C}$  ενδεχομένως οφείλεται στην υψηλότερη θερμοκρασία της δοκιμής και σχετίζεται με το φαινόμενο της γήρανσης. Αντίθετα, στα ανεπεξεργαστα δείγματα η WCA φαίνεται να αποτελεί ενδεικτικό δείκτη βιοαποικοδόμησης, καθώς η τιμή της μειώθηκε κατά 35.4% στους  $16\pm 2^{\circ}\text{C}$  (46 ημέρες) και κατά 28.4% στους  $25\pm 1^{\circ}\text{C}$  (8 ημέρες), γεγονός που συνάδει με τα αποτελέσματα της απώλειας βάρους.



**Σχήμα 5.** Γωνία επαφής νερού ( $^{\circ}$ ) των επεξεργασμένων με CP και ανεπεξεργαστων δειγμάτων PHB κατά τη βιοαποικοδόμηση τους σε χύμα στους  $16\pm 2^{\circ}\text{C}$ .

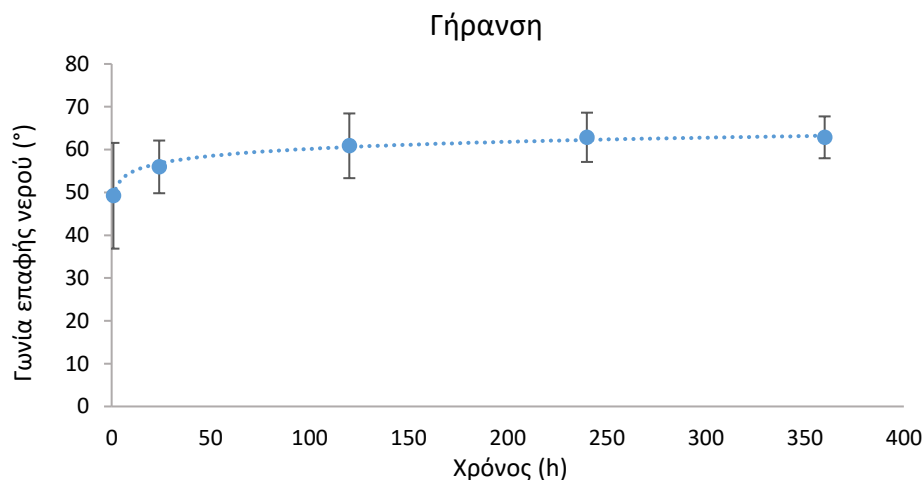


**Σχήμα 6.** Γωνία επαφής νερού ( $^{\circ}$ ) των επεξεργασμένων με CP και ανεπεξεργαστων δειγμάτων PHB κατά τη βιοαποικοδόμηση τους σε χύμα στους  $25\pm 1^{\circ}\text{C}$ .

### Γήρανση

Οι τιμές της WCA κατά την περίοδο μελέτης του φαινομένου της γήρανσης παρουσιάζονται στο Σχήμα 7. Η WCA αυξήθηκε με μεγαλύτερο ρυθμό κατά το πρώτο 24ωρο μετά την επεξεργασία με

CP και συγκεκριμένα η τιμή της από  $49.21 \pm 12.35$  αυξήθηκε σε  $55.96 \pm 6.15^\circ$ . Μετά από 5, 10 και 15 ημέρες, η WCA των δειγμάτων δεν παρουσίασε μεγάλες αυξομειώσεις και συγκεκριμένα κυμάνθηκε από  $60.88^\circ$  έως  $62.87^\circ$ .



**Σχήμα 7.** Γωνία επαφής νερού (°) των επεξεργασμένων με CP δειγμάτων PHB κατά τη διάρκεια αποθήκευσης τους σε συνθήκες περιβάλλοντος ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\text{RH} = 55 \pm 5\%$ ) για 15 ημέρες.

#### Διαπερατότητα υδρατμών (WVP)

Οι τιμές του ρυθμού μεταφοράς υδρατμών (Water Vapor Transmission Rate, WVTR) και η διαπερατότητα σε υδρατμούς (WVP) των επεξεργασμένων με CP και ανεπεξέργαστων δειγμάτων PHB παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι η επεξεργασία με CP μείωσε τη WVP των δειγμάτων κατά περίπου 17%, προσδίδοντας αυξημένες ιδιότητες φραγμού στις μεμβράνες PHB.

**Πίνακας 1.** Τιμές WVTR και WVP των επεξεργασμένων με CP και ανεπεξέργαστων δειγμάτων PHB.

Δείγμα	WVTR [ $\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{days})^{-1}$ ]	WVP [ $\text{g} \cdot \text{mm} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{days} \cdot \text{kPa})^{-1}$ ]
PHB επεξεργασμένο με CP	$48.68 \pm 4.39$	$0.619 \pm 0.056$
PHB ανεπεξέργαστο	$59.13 \pm 6.36$	$0.752 \pm 0.081$

#### ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η έρευνα χρηματοδοτήθηκε από την ΕΕ στο πλαίσιο του Ευρωπαϊκού Προγράμματος Horizon 2020 (BIOSUPPACK: “Demonstrative process for the production and enzymatic recycling of environmentally safe, superior and versatile PHA-bases rigid packaging solutions by plasma integration in the value chain”, H2020-BBI-JTI-2020, GA 101023685).

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Bucci DZ, Tavares LBB, Sell I. (2005). *Polymer Testing*, 24(5), 564–571.
- [2] McAdam B, Brennan Fournet M, McDonald P, Mojicevic M. (2020). *Polymers*, 12(12), 2908.
- [3] Bucci DZ, Tavares LBB, Sell I. (2007). *Polymer Testing*, 26(7), 908–915.
- [4] Garcia-Garcia D, Quiles-Carrillo L, Balart R, Torres-Giner S, Arrieta MP. (2022). *European Polymer Journal*, 178, 111505.
- [5] Garcia-Garcia D, Fenollar O, Fombuena V, Lopez-Martinez J, Balart R. (2017). *Macromolecular Materials and Engineering*, 302(2), 1600330.
- [6] Hong S-G, Gau T-K, Huang S-C. (2011). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 103(3), 967–975.
- [7] Hoque M, McDonagh C, Tiwari BK, Kerry JP, Pathania S. (2022). *Applied Sciences*, 12(3), 1346.
- [8] Chen G, Chen Y, Jin N, Li J, Dong S, Li S, Zhang Z, Chen Y. (2020). *Industrial Crops and Products*, 150, 112382.