

## RESUMEN

El uso masivo de plásticos sintéticos, especialmente en el área de envases, ha provocado serios problemas ambientales que, junto con el inconveniente asociado a su carácter no renovable, hace necesario el desarrollo de diferentes estrategias para minimizar su uso. Uno de los enfoques más interesantes para reducir este problema, es el desarrollo de materiales biodegradables (preferentemente renovables) para reemplazar los plásticos convencionales. El almidón y el ácido poliláctico (PLA) son polímeros biodegradables obtenidos de recursos naturales, los cuales pueden utilizarse para el envasado de alimentos debido a su capacidad para formar materiales plásticos aptos para contacto con alimentos, a precio competitivo. Sin embargo, algunas de sus propiedades funcionales, tales como su sensibilidad al agua (almidón), su baja capacidad barrera al oxígeno (PLA) o sus limitadas propiedades mecánicas, deben adaptarse a los requerimientos de envasado. En este sentido, los residuos lignocelulósicos son una fuente de agentes de refuerzo (fibras o nanocristales de celulosa) y compuestos activos (antioxidantes/antimicrobianos), que se pueden utilizar para mejorar las propiedades funcionales de los plásticos biodegradables.

La presente Tesis Doctoral se ha centrado en el aislamiento y caracterización de materiales celulósicos y extractos activos, procedentes de las cascarillas de arroz y café, y su incorporación a películas de almidón y mezclas compatibilizadas de almidón-PLA, para mejorar sus propiedades funcionales como materiales para el envasado de alimentos.

Las fibras de celulosa (CF) se obtuvieron mediante tratamiento alcalino y de blanqueo, con un rendimiento de 41 y 53 g fibras/100 g cascarilla, respectivamente para cascarilla de arroz y café. Los nanocristales de celulosa (CNC) se aislaron de las fibras mediante hidrólisis ácida, con un rendimiento del 5% respecto a las fibras y con alta cristalinidad (90-92%), resistencia térmica y relación de aspecto (L/d: 20-40). Los compuestos activos se obtuvieron mediante extracción hidrotérmica (180 °C; 9,5 bares), con un rendimiento de 17-18 g/100 g de cascarilla. Dichos extractos exhibieron capacidad antioxidante (EC<sub>50</sub>: 5,37-5,29 mg sólidos extraídos/ mg DPPH) y antimicrobiana (cuantificada en términos de concentración mínima inhibitoria: MIC) frente a *L. innocua* (MIC: 48-52 mg/mL) y *E. coli* (MIC: 50-66 mg/mL).

Los materiales celulósicos procedentes de cascarilla de arroz y café se incorporaron a películas de almidón termoplástico (TPS), obtenidas mediante mezclado en fundido y moldeo por compresión. El módulo elástico aumentó un 186 y 121% cuando se incorporó a la matriz un 1 % (p/p) de CNC de cascarilla de arroz y café, respectivamente. Del mismo modo, las CF se añadieron a las películas de TPS al 1, 5 y 10 pt%. Ambas CF aumentaron la rigidez y redujeron la extensibilidad de los films, aunque las CF de cascarilla de café mantuvieron mejor la ductilidad al 1 y 5 % (p/p). La

permeabilidad al vapor de agua de las películas de TPS no se redujo en los materiales compuestos, aunque la permeabilidad al oxígeno se redujo en aproximadamente un 17%. Al incorporar extractos activos a los films de almidón, mejoraron sus propiedades de tracción; el módulo elástico aumentó un 350%, a la vez que se hicieron menos extensibles. Las fibras de celulosa de ambos residuos fueron más efectivas como agentes de refuerzo en los films con extractos sólidos que en los de almidón solo.

Se estudiaron también mezclas de almidón-PLA utilizando como compatibilizador policaprolactona funcionalizada con anhídrido maléico y/o glicidil metacrilato ( $PCL_{MG}$  o  $PCL_G$ ). Se analizó el efecto de la proporción de PLA en la mezcla (20 y 40% respecto al almidón), y la de ambos compatibilizadores (2,5 y 5%), en las propiedades de los films. Los análisis de la microestructura, el comportamiento térmico y las propiedades funcionales (mecánicas, ópticas y de barrera) de los films, demostraron que sustituir el 20% del almidón por PLA e incorporar el 5% de  $PCL_G$  podría ser una buena estrategia para obtener materiales adecuados para envasado de alimentos. Además, se estudió el efecto de la adición de rellenos celulósicos (CF y CNC) y del extracto antioxidante de cascarilla de café en la mezcla de almidón-PLA compatibilizada seleccionada. Las propiedades antioxidantes de los films se probaron a través de su eficacia para preservar al aceite de girasol de la oxidación. Se observaron diferencias significativas en las propiedades funcionales de los films cuando los CNC se incorporaron mediante dos métodos diferentes. El efecto de refuerzo de los materiales celulósicos en mezclas de S-PLA fue menos notable que en las películas de almidón, probablemente debido a la superposición del efecto de refuerzo de PLA. El extracto antioxidante no mejoró el comportamiento mecánico en la mezcla, pero le confirió capacidad antioxidante, adecuada para aplicaciones en el envasado de alimentos.