

RESUMEN

Para minimizar el problema medioambiental que suponen los plásticos son necesarios diferentes enfoques y, entre ellos, está el uso de materiales biodegradables para el envasado de alimentos, debido a la gran contribución de los envases de un solo uso al consumo de plásticos. Debido a su compatibilidad para el contacto con los alimentos, el poli (ácido láctico) (PLA) y el almidón son polímeros de base biológica y biodegradables con gran potencial en este campo. No obstante, es necesario mejorar las propiedades de estos biopolímeros para cumplir con los requisitos de envasado alimentario, a la vez que la incorporación de valor añadido a estos materiales permitiría compensar su mayor coste en el mercado del plástico. Por otro lado, los residuos agrícolas lignocelulósicos, como la paja de arroz (RS), podrían ser valorizados en fracciones celulósicas y extractos activos que pueden ser utilizados para mejorar el rendimiento de los materiales de envasado biodegradables, contribuyendo así también a la economía circular.

Esta tesis doctoral se centró en la obtención de fracciones celulósicas y extractos bioactivos de paja de arroz mediante la aplicación de diferentes técnicas de extracción y purificación, utilizando agua como disolvente. Estas fracciones se incorporaron a películas basadas en almidón y PLA, así como a bicapas de almidón-PLA, para obtener materiales de envasado activos útiles para alargar la vida útil de diferentes matrices alimentarias.

El método de aplicación combinada de ultrasonidos y calentamiento a reflujo (USHT) y la extracción con agua subcrítica (SWE) (a 160 °C, 7 bares (SWE-160) y 180 °C, 11 bares (SWE-180)) fueron muy eficaces para obtener extractos acuosos activos de la paja de arroz. Los extractos mostraron un alto contenido fenólico (37, 51 y 83 mg GAE.g⁻¹ de extracto seco, respectivamente) y actividad antioxidante (6,3, 2,0 y 1,2 mg de extracto seco.mg⁻¹ DPPH, respectivamente). Los extractos SWE mostraron actividad antibacteriana contra *L. innocua* (MIC_{SWE160}: 50 mg extracto seco.mL⁻¹; MIC_{SWE180}: 30 mg extracto seco.mL⁻¹) y *E. coli* (MIC_{SWE180}: 182 mg extracto seco.mL⁻¹). Se aislaron fibras de celulosa (FC) de las fracciones insolubles de la extracción y se compararon con las obtenidas con el método alcalino tradicional. A pesar de las ligeras diferencias en el grado de purificación, los nuevos métodos dieron lugar a FCs con rendimientos más elevados que el método alcalino (35-39 % frente al 29 %), con cristalinidad (60-69 %), comportamiento térmico y relación de aspecto (20-60) similares.

Las FC obtenidas por el método USHT y alcalino se incorporaron a películas de mezclas de metilcelulosa y goma arábica y mostraron un comportamiento de refuerzo similar, aumentando la resistencia a la rotura y la rigidez de las películas. Asimismo, también se incorporaron fibras USHT al 1, 3 y 5 % (p/p) en películas de almidón de maíz, y de almidón de maíz modificado por tratamiento térmico, obtenidas por mezclado en fundido y moldeo por compresión. La incorporación de FC al 3 % dio lugar a películas más resistentes a la rotura (~100 %), más rígidas (~215 %), menos extensibles (~53 %) y con mayor capacidad de barrera al oxígeno (~30 %) y al vapor de agua (~15 %). Cuando los extractos activos se incorporaron en diferentes proporciones (4, 6 y 8 % en peso) a la matriz de almidón, con o sin CF (3 %), las películas fueron más extensibles y menos resistentes, pero con mayor capacidad de barrera al oxígeno. Asimismo, las bolsas

monodosis de estas películas activas y reforzadas redujeron eficazmente la oxidación del aceite de girasol envasado.

Se obtuvieron películas activas de PLA plastificado con PEG1000, incorporando diferentes proporciones (2, 4 y 6 % p/p) del extracto USHT, mediante mezclado en fundido y moldeo por compresión. La presencia del extracto coloreó las películas y redujo ligeramente su resistencia a la rotura, su extensibilidad, su capacidad de barrera al vapor de agua y su termoestabilidad, pero aumentó su capacidad de barrera al oxígeno. La cinética de liberación de los compuestos antioxidantes incorporados, en simulantes alimentarios de diferente polaridad (A: productos acuosos; y D1: sistemas de aceite en agua), mostró que las películas con un 6% de extracto, desarrollaron una capacidad antioxidante similar, independientemente de la polaridad del simulante alimentario.

Se obtuvieron bicapas biodegradables laminando PLA plastificado con PEG1000, con y sin extracto USHT (6 %), y láminas de almidón termoplástico, con o sin FC USHT (3 %). Las bicapas mostraron una mejor capacidad de barrera global al oxígeno y al vapor de agua con respecto a las monocapas. Sin embargo, la migración de compuestos entre capas dio lugar a películas menos rígidas y resistentes respecto a lo esperado de la contribución de la película de PLA. Asimismo, las bicapas activas y reforzadas fueron capaces de inhibir la oxidación, el crecimiento bacteriano y los cambios de color de la carne de cerdo envasada durante el almacenamiento en frío.

Con el fin de comparar las propiedades bioactivas de los diferentes extractos (USHT, SWE-160 y SWE-180) cuando se incorporan a matrices poliméricas, se obtuvieron películas de PLA con un 6 % (p/p) de cada extracto, mediante mezclado en fundido y moldeo por compresión. Todos los extractos debilitaron la matriz de PLA, disminuyendo su resistencia a la rotura (~15-18 %), su extensibilidad (~32-36 %) y su capacidad de barrera al vapor de agua (~30 %). Sin embargo, las películas mostraron una mayor capacidad de barrera al oxígeno (~16-25 %) y un intenso efecto de bloqueo de la luz UV. Además, las películas de PLA activo, especialmente las que contenían el extracto SWE-180, prolongaron la vida útil de la carne de cerdo envasada, ya que no se alcanzaron los límites legales de recuento microbiano y oxidación en los 16 días de almacenamiento en frío.

Las FCs obtenidas con los diferentes métodos de purificación también se utilizaron para producir aerogeles de celulosa, materiales biodegradables superabsorbentes con potencial aplicación en diferentes campos. Las diferencias en la composición química de las FCs afectaron a la microestructura de los aerogeles. En concreto, el aerogel SWE-180, con el menor contenido en hemicelulosa y alta proporción de sílice, dio lugar a una matriz menos cohesionada, con menor porosidad. La capacidad de absorción y de retención de agua de los aerogeles estuvo dentro de los rangos previamente descritos para este tipo de materiales.

Por tanto, fue posible obtener fracciones valorizadas de la paja de arroz, extractos activos y fibras celulósicas, útiles en el desarrollo de materiales biodegradables activos a base de almidón y PLA. Son necesarios más estudios para validar la seguridad alimentaria de los materiales, así como para el desarrollo de otras aplicaciones en el campo de la industria alimentaria o farmacéutica.