



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

FoodUPV
INSTITUTO DE INGENIERIA DE ALIMENTOS

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos
(FoodUPV)

Mejora del termosellado de films de Poli(hidroxibutirato-co-
hidroxivalerato) (PHBV) mediante la mezcla con
policaprolactona (PCL).

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ciencia e Ingeniería de los Alimentos

AUTOR/A: Puente Sierra, Claudia

Tutor/a: Chiralt Boix, M^a Amparo

Cotutor/a: Moll Montaner, Eva

Director/a Experimental: Martín Pérez, Laia

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024

MEJORA DEL TERMOSELLADO DE FILMS DE POLI HIDROXI-BUTIRATO-CO-HIDROXIVALERATO (PHBV) MEDIANTE LA MEZCLA CON POLICAPROLACTONA (PCL).

Claudia Puente Sierra, María Amparo Chiralt Boix y Eva Moll Montaner.

Resumen

El poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV) es un polímero biodegradable, semicristalino, sintetizado por microorganismos, que podría ser una buena alternativa a los plásticos convencionales. Sin embargo, su dificultad de termosellar o termoformar dificulta su uso en el envasado de alimentos. La mezcla con otros polímeros biodegradables, como la policaprolactona (PCL), podría ser una buena estrategia para resolver este problema. En este estudio se obtuvieron films mezcla de PHBV/PCL (60/40, 50/50 y 40/60) mediante mezclado en fundido y moldeo por compresión y se caracterizaron en su microestructura, propiedades físicas y capacidad de termo-adhesión. Todas las mezclas mostraron la inmiscibilidad de los polímeros, con cristalización independiente en la matriz y sin cambios relevantes en sus propiedades fundentes y estabilidad térmica. Los efectos estructurales redundaron en un descenso del módulo elástico y la resistencia a la fractura del material, al aumentar la proporción de PCL, con un incremento de la extensibilidad de los films y de las permeabilidades al vapor de agua, los aromas (limoneno) y el oxígeno. Las tres mezclas presentaron capacidad de termosellado, aumentando la fuerza del cierre al aumentar la proporción de PCL en la mezcla.

Abstract

Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) is a biodegradable, semi-crystalline polymer synthesized by microorganisms, which could be a good alternative to conventional plastics. However, its heat sealing or thermoforming problems make its use for food packaging difficult. Blending with other biodegradable polymers, such as polycaprolactone (PCL), could be a good strategy to solve this problem. In this study, PHBV/PCL blends (60/40, 50/50 and 40/60) were obtained by melt blending and compression moulding and characterized for their microstructure, physical properties and thermo-bonding ability. All blends showed immiscibility of the polymers, with independent crystallization in the matrix and no relevant changes in their melt properties and thermal stability. The structural effects resulted in a decrease of the elastic

1. El tutor y cotutor pertenecen al Departamento de Tecnología de Alimentos de la Universidad Politécnica de Valencia, con dirección en Camí de Vera, s/n, Algirós, 46022, València.

modulus and fracture toughness of the material with increasing PCL ratio, with an increase of the extensibility of the films and of the permeabilities to water vapour, flavourings (limonene) and oxygen. All three blends exhibited heat sealability, increasing seal strength as the proportion of PCL in the blend increased.

Resum

El poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV) és un polímer biodegradable, semicristal·lí, sintetitzat per microorganismes, que podria ser en una bona alternativa als plàstics convencionals. No obstant això, els seus problemes de termosellat o termoformat dificulten el seu ús per a l'envasament d'aliments. La mescla amb altres polímers biodegradables, com la policaprolactona (PCL), podria ser una bona estratègia per a resoldre este problema. En este estudi es van obtindre films mescla de PHBV/PCL (60/40, 50/50 i 40/60) mitjançant barrejat en fos i emolament per compressió i es van caracteritzar en la seua microestructura, propietats físiques i capacitat de termo-adhesió. Totes les mescles van mostrar la immiscibilitat dels polímers, amb cristal·lització independent en la matriu i sense canvis rellevants en les seues propietats fundents i estabilitat tèrmica. Els efectes estructurals van redundar en un descens del mòdul elàstic i la resistència a la fractura del material, en augmentar la proporció de PCL, amb un increment de l'extensibilitat dels films i de les permeabilitats al vapor d'aigua, les aromes (limoneno) i l'oxigen. Les tres mescles van presentar capacitat de termosegellat, augmentant la força del tancament en augmentar la proporció de PCL en la mescla.

Palabras clave: PHBV, PCL, propiedades mecánicas, permeabilidad, termosellado, microestructura, mezclado en fundido, mezcla de biopolímeros.

1. INTRODUCCIÓN

Los plásticos son materiales económicos, livianos, y duraderos que tienen la propiedad de ser maleables y con un alto rendimiento en un gran número de aplicaciones. Sin embargo, su alta estabilidad e inercia química, se traduce en una alta permanencia y tiempos de degradación muy largos, lo que, junto a la enorme producción, consumo y consecuente acumulación de residuos en el medio ambiente (hasta un 79% acaba en vertederos), está provocando graves problemas ecológicos: generación de microplásticos y lixiviación de sustancias químicas en acuíferos y contaminación del suelo (Salaris *et al.*, 2021).

En los últimos años se están produciendo los llamados bioplásticos con el objetivo de reducir los problemas ambientales asociados a los plásticos. La Organización Europea de Bioplásticos define como **bioplástico** el material de base biológica, biodegradable o que presenta ambas propiedades. En general, estos mantienen sus propiedades durante el tiempo de vida útil del polímero y, tras este, se degradan por agentes biológicos tales como enzimas excretados por bacterias y hongos hasta formar moléculas orgánicas simples que son asimiladas y metabolizadas por los propios macroorganismos generando finalmente CO₂, o CH₄ (en condiciones anaerobias), y H₂O. Además, pueden tener propiedades similares a las de los polímeros convencionales (PET, PE, PP...), suponen un 65 % menos de consumo de energía y entre un 30 % y un 80 % menos de emisiones de gases de efecto invernadero (Mangaraj *et al.*, 2019).

La utilización de estos bioplásticos constituye una innovación clave que puede ayudar a reducir el impacto ambiental de la producción de plástico y puede tener un alto potencial de generación de valor a partir de materias primas agrícolas. Aun así, en la actualidad sólo reemplazan alrededor del 1% de los plásticos convencionales, debido a la dificultad de escalar la producción, las complicadas operaciones de postprocesado, y los problemas de estabilidad y durabilidad, en comparación con los plásticos convencionales (Mangaraj *et al.*, 2019). Esto conlleva que sólo puedan satisfacer el 35 % de los requisitos técnicos y aplicaciones del plástico actual (Feijoo-Domínguez *et al.*, 2023).

En el contexto del envasado de alimentos, hay una gran demanda de materiales plásticos de embalaje de origen petroquímico, que suponen alrededor del 46% de los residuos plásticos mundiales (Feijoo-Domínguez *et al.*, 2022). La preocupación generada por esto ha llevado a las autoridades a implementar regulaciones para el uso de materiales de un solo uso, lo que favorece el desarrollo de alternativas como los bioplásticos, de interés por sus atributos más sostenibles y ecológicos y con potencial aplicación en el envasado de alimentos.

Los polímeros biobasados se obtienen a partir de monómeros procedentes de fuentes renovables, ya sean obtenidos de biomasa o producidos por microorganismos y muchos son además biodegradables. Estos últimos se

clasifican en: 1) derivados de biomasa, como la celulosa o el almidón, 2) biosintetizados por microorganismos, como los polihidroxi-alcanoatos (PHAs) y, 3) sintetizados a partir de monómeros derivados de fuentes de origen natural, como el ácido poliláctico (PLA) o el polibutileno succinato (PBS).

El **polihidroxi-butilirato-valerato** (PHBV) es uno de los PHA más estudiados y prometedores debido a su triple ventaja; es de base biológica, totalmente biocompatible y biodegradable. Se ha demostrado su total degradación en todos los ambientes relevantes aeróbicos y anaeróbicos a un ritmo rápido (Feijoo-Domínguez *et al.*, 2022). Se trata de un material termoplástico sintetizado naturalmente por bacterias, tanto gram negativas como gram positivas, y arqueas (Atarés *et al.* 2024), como producto de almacenamiento de energía intracelular. Los microorganismos productores se pueden alimentar de materia orgánica, como residuos o subproductos agroalimentarios, lo que lo convierte en un material totalmente renovable y con baja huella de carbono, contribuyendo al impulso de la economía circular (Erceg *et al.*, 2023). Es un sustituto atractivo de los poliésteres de origen petroquímico, adecuado para aplicaciones de envasado por la similitud en sus propiedades y posibles aplicaciones (Salaris *et al.*, 2021).

El PHBV tiene propiedades similares a las del polipropileno (PP), pues es insoluble en agua, resistente a la hidrólisis y degradación UV, y con un alto grado de cristalinidad. Esto último se traduce en excelentes propiedades de barrera al oxígeno y al vapor de agua (similares al PET), y equilibradas propiedades mecánicas en términos de resistencia y rigidez (Feijoo-Domínguez *et al.*, 2023). No obstante, la alta cristalinidad le confiere una fragilidad intrínseca que progresa con el tiempo debido al envejecimiento físico y la recristalización. Además, su procesabilidad está limitada por la proximidad de su temperatura de degradación y su punto de fusión, lo que dificulta su procesabilidad industrial al reducir su ventana de procesamiento. Su extrema fragilidad, su baja resistencia al impacto, su inestabilidad térmica, y su alto coste de producción, limitan su adecuación para el envasado por sí solo (Feijoo-Domínguez *et al.*, 2022). A su vez, su alta cristalinidad, baja viscosidad en fundido y baja capacidad de termo-adhesión representan un desafío durante los procesos de termosellado y termoformado, ya que el material se reblandece demasiado a temperaturas moderadas. Por ello, se han hecho estudios destinados a superar sus deficiencias plásticas, como la mezcla con otros polímeros más resistentes o dúctiles, como la policaprolactona (PCL), para obtener nuevos materiales con propiedades mejoradas y compatibles con procesos industriales (García-García *et al.*, 2016; Zytner *et al.*, 2020).

La **policaprolactona** (PCL) es un poliéster alifático producido a partir del petróleo, mediante la policondensación entre diácidos y dioles alifáticos o por la apertura del anillo de lactonas. Se caracteriza por ser semicristalino, gomoso, estable, de baja viscosidad, muy dúctil y fácil de procesar. Sus propiedades

mecánicas son comparables a las del polietileno de baja densidad (LDPE), y por ello, se utiliza para mejorar las propiedades de otros polímeros. Su bajo punto de fusión (60°C) es su principal inconveniente. La PCL se degrada hidrolíticamente a través de la ruptura de su enlace éster, por la acción enzimática de hongos y bacterias. Aun así, su degradación es lenta, entre 2 y 3 años, debido a su larga cadena alifática y su elevado grado de cristalinidad (Salaris *et al.*, 2021). La PCL muestra una buena miscibilidad con una amplia variedad de polímeros, pero se ha reportado su falta de compatibilidad con el PHB (Mofokeng y Luyt, 2015). Por ello, las condiciones de mezclado son un factor clave para garantizar una buena interacción entre los dos polímeros en la mezcla (García-García *et al.*, 2016).

Con el objetivo de mejorar la tenacidad del PHBV, se han estudiado las mezclas de PHBV/PCL, incluyendo su miscibilidad, propiedades térmicas, degradación, y propiedades mecánicas (Chun y Kim, 2000; Qiu *et al.*, 2005; Zytner *et al.*, 2020). Estos estudios han mostrado que el PHBV y la PCL son inmiscibles, y para favorecer la mezcla se han utilizado estrategias para modificar la topología cristalina de las mezclas, como el uso de plastificantes, o agentes nucleantes, que fomentan la adhesión interfacial de ambos polímeros, promoviendo una dispersión uniforme. Esto conlleva la mejora de la tenacidad, la dureza y la deformación de rotura del material. En general, se ha observado que las mezclas PHBV/PCL tiene diversas ventajas, como su biodegradabilidad y biocompatibilidad con tejidos biológicos. La presencia de PHBV en las mezclas mejora las propiedades de barrera del material (Katsumata *et al.*, 2011; Zytner *et al.*, 2020) lo que representa una ventaja para el desarrollo de materiales de envasado. Además, son más flexibles que el PHBV, y podrían permitir el desarrollo de materiales de envasado con capacidad de termosellado, o mejor procesabilidad mediante diversas técnicas (extrusión, electrospinning, impresión 3D...).

El **objetivo** de este estudio fue la obtención de films mezcla de PCL y PHBV, utilizando proporciones PHBV/PCL de 60/40, 50/50 y 40/60, mediante mezclado en fundido y moldeo por compresión, con el fin de analizar su capacidad de termosellado y la obtención de bolsas para el envasado alimentario. Se caracterizaron sus propiedades de barrera, mecánicas, térmicas, y ópticas, además de su microestructura. Esto permite su evaluación como material para al envasado alimentario, garantizando un buen sellado de los envases, y una adecuada capacidad de barrera y rendimiento mecánico del material.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

2.1 Materiales

El PHBV (Poli(3-hidroxi-butirato)-3-co-(hidroxivalerato)) empleado tiene una fracción de hidroxivalerato del 2% mol, obtenido en forma de pellet de TianAn Biologic Materials (Ningbo, China). La policaprolactona (PCL) fue obtenida de Sigma-Aldrich Chemie (Steinheim, Germany), con peso molecular M_n 70-90 kDa. Para controlar la humedad de los films se utilizaron P_2O_5 y $Mg(NO_3)_2$, de Panreac Química (Barcelona, Spain).

2.2. Preparación de los films

Se obtuvieron tres tipos de films mezclas de PHBV/PCL 40:60, 50:50 y 60:40. Antes de su uso, el PHBV se secó a 60°C y vacío durante 24 horas para eliminar el agua absorbida y evitar su hidrólisis durante el procesado. La cantidad pesada de los polímeros (50 g en total) se incorporó a la mezcladora (Haake PolyLab QC, Thermo Fisher Scientific, Dreieich, Germany), y se mezcló a 170°C y 50 rpm durante 7 min con un valor estable en la medida del torque del equipo. En el proceso, ambos polímeros funden y se obtiene la mezcla en fundido al enfriar, que es molida en frío (con nitrógeno líquido) durante 20 s para obtener partículas fácilmente termoformables, que se acondicionaron con P_2O_5 . Para obtener cada film, 3,5 g de polvo de cada mezcla se colocaron entre láminas de teflón en la prensa hidráulica de platos calientes (LP20, Labtech engineering, Bangkok, Thailand). Se aplicó un precalentamiento de 5 min a 180°C, seguido de un prensado de 4 min a 180°C y 100 bares de presión, con un enfriamiento de 3 min hasta aproximadamente 70°C. Una vez obtenidos los films necesarios de cada formulación, se almacenaron a una humedad relativa de 0 % o 53 % hasta realizar las diferentes pruebas de caracterización.

2.3. Caracterización microestructural

La microestructura de los films fue analizada por microscopía electrónica de barrido (FESEM Ultra 55, Zeiss, Oxford Instruments, Oxford, UK) en la sección transversal de los films acondicionados a 0 % HR y criofracturados con N_2 líquido. Las muestras se metalizaron con una fina capa de platino, y se observaron a 2.0 kV.

2.4. Caracterización térmica

La estabilidad térmica y los cambios de fase producidos en las muestras en función de la temperatura se obtuvieron por duplicado mediante un calorímetro diferencial de barrido (DSC, STARe System, Mettler-Toledo Inc., Switzerland) y un análisis termogravimétrico (TGA 1, STARe System Analyser, Mettler-Toledo Inc., Switzerland). Previamente, las muestras se cortaron en partículas muy pequeñas y se acondicionaron a 0% de HR en desecador con P_2O_5 .

Para el **DSC**, la muestra (5-10 mg) se introdujo en un crisol de aluminio, que fue sellado y se sometió a tres barridos de temperatura entre -40°C y 200°C, a 10°K/min, con flujo de N₂, utilizando un crisol vacío como referencia: primer calentamiento, enfriamiento y segundo calentamiento. En cada termograma se identificaron la temperatura y entalpía de fusión de cada polímero y se calculó el grado de cristalinidad (χ_c) de cada uno a partir de la entalpía de fusión del polímero completamente cristalino (ΔH_0) y su fracción másica en el film. Se consideró un valor de ΔH_0 para el PHB de 132 J/g polímero (Miguel *et al.*, 2001) y de 139,3 J/g polímero para la PCL (Tampau *et al.*, 2018).

Para el análisis **TGA**, la muestra (5-10 mg) se colocó en un crisol de alúmina y se calentó a 10°C/min, desde 25 hasta 600°C, con un flujo de N₂ (10 ml/min). Se obtuvieron las curvas de pérdida de masa y sus derivadas para conocer la estabilidad térmica del film a través de la sucesión de eventos degradativos de los polímeros (Chun y Kim, 2000).

2.5. Caracterización mecánica

Se realizó un test de extensión conforme a la norma ASTM D882, utilizando una máquina de ensayos mecánicos (Stable Micro Systems TA-XT plus, Haslemere, UK), con 12 réplicas por formulación. Primero, se cortaron muestras rectangulares (25x100 mm), se midió su espesor en 6 puntos aleatorios con un micrómetro digital (Comecta S.A., Barcelona, Spain) y, durante 2 días, se acondicionaron a 53 % de humedad relativa en desecador con disolución sobresaturada de Mg(NO₃)₂. Para el ensayo, las muestras se sujetan con las pinzas de tracción, con 5 mm de separación, y se extendieron a 50 mm/min hasta la rotura. A partir de las curvas de fuerza-distancia se obtuvieron las curvas tensión-deformación de Hencky (ecuaciones 1 y 2), y se determinó la elongación (%E) y la tensión (TS) en el punto de rotura y el módulo de elasticidad (EM) correspondiente a la pendiente de la zona lineal de la curva.

$$\varepsilon_H = \ln \left[\frac{L_0 + d(t)}{L_0} \right] \quad (1)$$

$$\sigma(t) = \frac{F(t)}{S(t)} = \frac{F(t) \cdot (L_0 + d(t))}{E_0 \cdot L_0 \cdot A_0} \quad (2)$$

Donde: L₀= Longitud inicial; E₀= Grosor inicial; A₀ =Anchura inicial, F(t)= Fuerza a cada tiempo; d(t)= Distancia a cada tiempo; S(t)= sección del film a cada tiempo.

2.6. Caracterización de las propiedades de barrera

Para medir la **permeabilidad al vapor agua (WVP)** de los films se empleó el método gravimétrico descrito en la norma ASTM E96/E95 M. Se preparan 9 muestras (3 de cada formulación) con un diámetro de 35 mm y se acondicionan durante 16 h a 53 % HR a 25°C. Se llenaron las copas de permeabilidad tipo

Payne (Elcometer SPRL, Hermelle/s Argenteau, Belgium) con 5 ml de agua destilada, se ajustaron las muestras de los films en su superficie y se introdujeron en un desecador con disolución de $Mg(NO_3)_2$ sobresaturada. El flujo de agua a través del film sometido a un gradiente de HR 53-100 %, se evaluó mediante la pesada periódica de las copas cada 2 horas, durante 2 días, con una balanza analítica (± 0.0001 g). Alcanzado el estado estacionario, se obtuvo la velocidad de transferencia de agua (WTR) a partir de la pendiente de la recta de pérdida de peso frente tiempo. A partir de la WTR se calculó la WVP de cada film teniendo en cuenta su grosor y el gradiente de presión de vapor de agua, como se describe en Cano (2014). Para determinar la **permeabilidad al limoneno (LP)** se siguió la misma norma que para la WVP, pero, la copas se llenaron con limoneno (gradiente de presión de vapor de limoneno (1420 - 0 Pa), y las determinaciones de peso se tomaron cada 3 horas durante 3 días.

Para medir la **permeabilidad al Oxígeno (OP)** se utilizaron, dos muestras de cada formulación, con una superficie de 50 cm², previamente acondicionadas a 53% de HR. Para la realización de esta prueba se siguió la norma ASTM D3985-05, utilizando el analizador de permeabilidad Model 8101e Oxysense, Systech (Illinois, IL, USA). La velocidad de transmisión de oxígeno (OTR) proporcionada por el equipo se transformó en OP mediante la ecuación 3.

$$OP = OTR \cdot \text{grosor film} \cdot P_{O_2} \quad (3)$$

Donde: OP = Permeabilidad al oxígeno; OTR = Velocidad de transmisión al oxígeno; P_{O_2} = Presión parcial de oxígeno en una de las caras del film.

2.7. Color y transmitancia interna

Se caracterizan las tres formulaciones mediante un espectrocolorímetro CM-5 (Konica Minolta Co., Tokyo, Japan). Para ello, se midió la reflectancia (entre 400 a 700 nm) en 4 posiciones distintas de 3 films de cada formulación, sobre un fondo blanco de reflectancia conocida y sobre fondo negro. La Transmitancia interna y la Reflectancia infinita se determinaron mediante las ecuaciones 4 a 7, aplicando la teoría de Kubelka Munk (Hutching, 1999). Con los valores de R_∞ se calcularon las coordenadas CIEL *a*b*, considerando un observador 10° y un iluminante D65, y a partir de estas, el tono y la pureza con las ecuaciones 8 y 9.

$$Ti = \sqrt{(a + R_o^2) - b^2} \quad (4)$$

$$R_\infty = a - b \quad (5)$$

$$a = \frac{1}{2} \left[R + \left(\frac{R_o - R + R_g}{R_o \cdot R_g} \right) \right] \quad (6)$$

$$b = \sqrt{a^2 - 1} \quad (7)$$

$$h_{ab}^* = \arctan \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad (8)$$

$$C_{ab}^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (9)$$

Donde: T_i = Transmitancia interna; a = coordenadas rojo-verde del sistema CIEL a^*b^* ; b = coordenadas amarillo-azul del sistema CIEL a^*b^* ; R_0 = Reflectancia sobre fondo negro; R = Reflectancia sobre fondo blanco; R_g = Reflectancia sobre fondo blanco conocida; R_∞ = Reflectancia infinita; h_{ab}^* = Tono; C_{ab}^* = Pureza.

2.8. Caracterización del termosellado

Para la prueba de aptitud al termosellado se siguió la norma ASTM F88 /F88M-15. Se cortaron 24 tiras de cada formulación (7,2x2,54 cm²), que se acondicionaron durante 48 horas a 53 % HR y se termosellaron en la prensa de platos calientes en un extremo (área de sellado 2x2,54 cm²) a 110°C durante 30 segundos para obtener 12 muestras por formulación. Para la prueba mecánica, los extremos no termosellados de cada muestra se sujetaron con las pinzas de la prensa de ensayos mecánicos, con una distancia entre pinzas de 50 mm, quedando la parte termosellada en el centro, y se llevó a cabo un ensayo de extensión a 200 mm/s. La tensión de sellado se determinó como establece la norma, dividiendo la fuerza media de la curva Fuerza/distancia por el grosor del film, y descartando el 10 % de los valores en ambos extremos de la curva.

2.9. Análisis estadístico

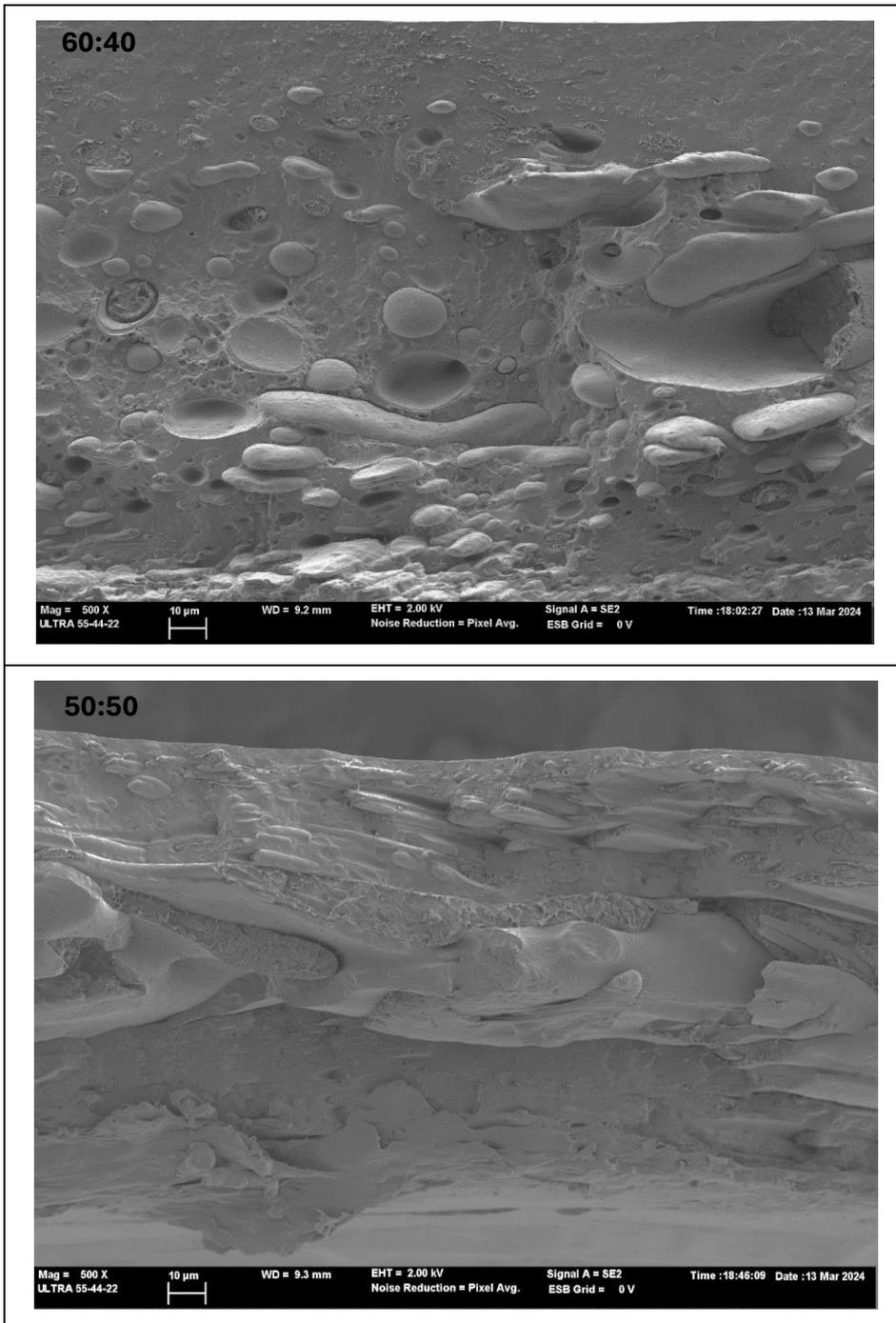
El análisis estadístico de los datos consistió en un análisis de la varianza (ANOVA) empleando Statgraphics Centurion XVII-X64, utilizando la diferencia mínima significativa de Fisher's, a un nivel de confianza del 95%.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Microestructura de los films

La microestructura de los films se presenta en la figura 1, mostrando la falta de miscibilidad de ambos polímeros que están en fases separadas que, en función de su proporción llegan a estar interdispersas. Para los films 60/40, se observa una fase continua de PHBV y una alta concentración de partículas de PCL dispersas, esféricas o alargadas, de diferentes tamaños. Las formas alargadas son atribuibles al tipo de mezclado que promueve el alargamiento del volumen del material disperso por las fuerzas de cizalla del rotor, con la rotura parcial de estas formas en partículas esféricas de menor tamaño. En la mezcla 50/50 se observa una mayor proporción de formas alargadas que se interpenetran en diferentes planos, evidenciando una mayor dificultad para la dispersión y definición de la fase continua. Otros autores también observan lo que llaman morfología bicontinua (Nishida *et al.*, 2020) para la mezcla 50/50

donde ambos polímeros presentan continuidad en dos fases que se interpenetran. Al incrementar la concentración de PCL en la muestra 40/60, la morfología de la muestra refleja la mayor tendencia de la PCL a la formación de una fase continua con el predominio del PHBV como fase dispersa. Esto se aprecia, sobre todo, en el tipo de criofractura de la muestra, típico de un material más gomoso como la PCL. Otros autores también observan la formación de una fase continua de PCL para proporciones de PCL superiores al 50 % en la matriz (Nishida *et al.*, 2020; García-García *et al.* 2016).



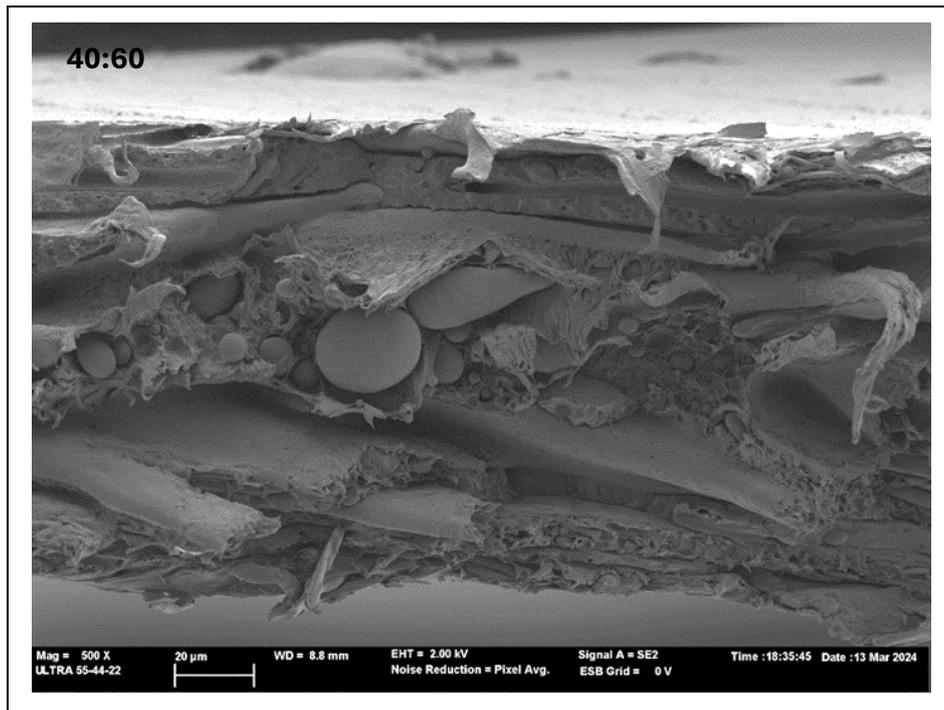


FIGURA 1. Imágenes FESEM de la sección transversal de los films mezcla de PHBV y PCL con proporciones 60:40, 50:50 y 40:60, (X500).

3.2. Comportamiento térmico de los films.

En los termogramas de las mezclas se observaron dos picos de fusión, el primero, situado entre los 55 y 60°C correspondiente a la PCL, y el segundo, a 170°C, correspondiente a la fusión del PHBV, similar a lo ya reportado por Zytner (2020). La presencia de dos picos de fusión distintos indica que ambos materiales cristalizan de forma independiente, manteniendo sus estructuras cristalinas en la mezcla, con las temperaturas típicas de fusión de cada uno de los polímeros, tal como ha sido observado por Erceg (2023). La tabla 1 muestra los valores de la temperatura y entalpia de fusión obtenidos para ambos polímeros en las diferentes mezclas, en comparación con los de los polímeros puros. Se observan pequeñas diferencias entre muestras para ambos polímeros lo que sugiere su interacción durante la cristalización, la cual, a su vez, se ve afectada por la historia térmica del material (diferencias entre el primer y segundo barrido de calentamiento).

Para el PHBV puro se observa, en general, un doble pico de fusión, resultado de un fenómeno de fusión, recristalización y refundición (Gunaratne y Shanks, 2005; Moll y Chiralt, 2023). Sin embargo, este doble pico no se observa en las mezclas con PCL. De ello, puede deducirse que la PCL limita la recristalización del PHBV. En general, no se observaron diferencias significativas en los valores de las entalpías de fusión (ΔH_m) de los polímeros en las mezclas y los de los polímeros puros. No obstante, se observó una menor temperatura de fusión del PHBV en las mezclas, lo que indica la formación de cristales de menor tamaño.

Esto indica que la cristalización del PHBV está ligeramente impedida por la presencia de PCL, tal como se describe en Erceg (2023). Chun y Kim (2000) observaron una disminución en la velocidad de cristalización del PHBV al incrementar la proporción de PCL en las mezclas, debido a que la presencia de un segundo componente tiene un gran efecto en la nucleación primaria del componente que cristaliza. La presencia de PCL podría causar una restricción física en el crecimiento esferulítico del PHBV. La cristalización depende en gran medida del grado de separación de fases antes de cristalizar; a mayor segregación de componentes, menor efecto de ambos en su respectiva cristalización.

TABLA 1. Temperatura (inicial: T_o , pico: T_p y final: T_e) y entalpia de fusión del PHBV y PCL, y grado de cristalinidad, obtenidos en el primer y segundo calentamientos del DSC, de los films de PHBV/PCL con proporciones 40:60, 50:50 y 60:40. Se incluyen los valores del PHBV (Moll y Chiralt, 2023) y PCL (Ortega-Toro *et al.*, 2015) a efectos comparativos.

1 ^{er} CALENTAMIENTO										
	T_o PCL	T_p PCL	T_e PCL	ΔH_m (J/gPCL)	χ_c PCL (%)	T_o PHBV	T_p PHBV	T_e PHBV	ΔH_m (J/gPHBV)	χ_c PHBV (%)
PCL	55±2 ^a	60.3±0.4 ^a	65±1 ^a	68±3 ^a	49±2 ^a	--	--	--	--	--
40-60	53±2 ^a	58±2 ^a	62±2 ^a	68±5 ^a	49±4 ^a	163.7±0.4 ^a	168.1±0.4 ^b	172.6±0.5 ^b	88±1 ^a	67±1 ^a
50-50	54.3±0.5 ^a	59±0.3 ^a	64.0±0.3 ^a	71.2±0.5 ^a	51.1±0.3 ^a	163.1±0.3 ^a	169.4±0.9 ^{ab}	174.5±0.6 ^a	85±5 ^a	64±4 ^a
60-40	55±3 ^b	60±3 ^a	64±3 ^a	69.1±0.4 ^a	49.6±0.3 ^a	163.6±0.2 ^a	171±1 ^{ab}	175.6±0.6 ^a	86±3 ^a	65±3 ^a
PHBV	--	--	--	--	--	160.9±0.3 ^b	171.0±0.2 ^a	176.0±0.4 ^a	89.6±0.2 ^a	67.8±0.1 ^a
2 ^o CALENTAMIENTO										
	T_o PCL	T_p PCL	T_e PCL	ΔH_m (J/gPCL)	χ_c PCL (%)	T_o PHBV	T_p PHBV	T_e PHBV	ΔH_m (J/gPHBV)	χ_c PHBV (%)
PCL	51.0±0.4 ^b	55.2±0.1 ^b	60.2±0.6 ^a	69±1 ^{ab}	49±1 ^{ab}	--	--	--	--	--
40-60	52.2±0.1 ^a	55.8±0.1 ^{ab}	58.5±0.3 ^a	69.1±0.9 ^a	49.6±0.6 ^a	162.5±0.0 ^c	166.6±0.2 ^b	170.4±0.1 ^c	94±2 ^a	71±1 ^a
50-50	53.3±0.1 ^a	56.0±0.2 ^{ab}	58.4±0.2 ^a	63±2 ^b	45±1 ^b	162.6±0.1 ^{bc}	166.9±0.0 ^b	171.0±0.5 ^{bc}	90.7±0.2 ^{ab}	68.7±0.2 ^{ab}
60-40	53.1±0.7 ^a	57±1 ^a	59±1 ^a	66.8±2 ^{ab}	48±1 ^{ab}	163.3±0.3 ^{ab}	167.7±0.9 ^b	172±1 ^b	89±2 ^b	67±1 ^b
PHBV	--	--	--	--	--	163.7±0.4 ^a	169.7±0.6 ^a	174.3±0.1 ^a	94.4±0.1 ^a	71.5±0.1 ^a

El grado de cristalinidad de ambos polímeros en las mezclas superó el 40-50 %, lo que indica un nivel relativamente alto de orden y rigidez en la estructura del film. Esto supone una baja proporción de fracción amorfa en la estructura por lo que fue difícil de detectar y de cuantificar la transición vítrea de esta fase, como ya ocurrió en el estudio de Zytner (2020). En el estudio de Qiu (2005) observaron que la tasa de cristalización de PHBV disminuyó con el aumento de PCL en las mezclas, y la de PCL aumentó con el contenido de PHBV, lo que indica que la presencia de cristales de PHBV formados por debajo de 70°C tuvieron una influencia positiva en la cristalización de PCL, al actuar como agente nucleante (Furukawa *et al.*, 2005). Esta tendencia se observó en las muestras en el primer calentamiento en que la cristalinidad de la PCL tiende a aumentar en las mezclas.

Respecto a la transición vítrea de la fase amorfa de los materiales que no pueden observarse por DSC, García-García (2016), observaron, mediante análisis termo-mecánico que las temperaturas de transición vítrea de los polímeros en las mezclas estuvieron ligeramente desplazadas respecto a los valores de cada polímero puros (-1°C para el PHBV, según Qiu (2005), y -66°C para la PCL, según Mofokeng y Luyt (2015)). Esto indica que se producen ciertas interacciones entre ellos en la fase amorfa, pero sin completa miscibilidad en dicha fase. Mediante técnicas de resonancia magnética nuclear (TD-NMR), aplicando la teoría de la difusión a los tiempos de relajación longitudinal de espín, Cavalcante (2017) demostraron que la mezcla PHBV/PCL 90/10 presentó miscibilidad en zonas con espesores en torno a 30 nm. Por el contrario, las formulaciones 70/30 y 50/50, mostraron miscibilidad parcial, demostrando que la interacción entre las fases PHB y PCL se producía preferentemente en las regiones de los segmentos de cadena situados entre los cristales de los polímeros constituyentes de la mezcla.

En la figura 2 se presentan las curvas del TGA con la pérdida de peso de los films mezcla PHBV/PCL. Se observan dos etapas diferenciadas (con dos picos en las curvas derivadas) a las temperaturas típicas de cada uno de los polímeros (García-García *et al.*, 2016). Primero el PHBV inicia su degradación sobre los 280°C y finaliza a 320°C y después la PCL degrada a temperaturas superiores, con inicio sobre los 350°C y fin a 430°C . Liu (2017) reportó valores similares, además de observar que estos fueron muy próximos a los de los polímeros puros. García-García (2016) encontraron que la presencia de PCL conllevó un ligero aumento de la estabilidad térmica del PHB y todas las mezclas con PCL mostraron un ligero aumento de la temperatura de inicio de la degradación térmica, que podría estar relacionado con las interacciones entre los dos componentes. No obstante, del análisis térmico también se deduce que el PHB y el PCL mostraron una miscibilidad muy restringida.

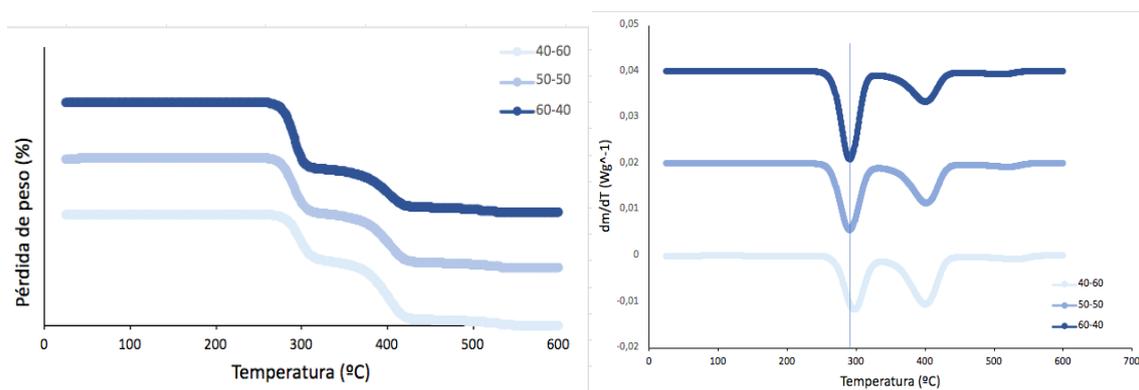


FIGURA 2. Curvas TGA y DGTA de los films mezcla de PHBV y PCL con proporciones 40:60, 50:50 y 60:40.

3.3. Propiedades mecánicas y de barrera.

En cuanto a las propiedades de barrera de los films, se observó que la permeabilidad al vapor de agua y al D-limoneno aumentó con la concentración de PCL en la mezcla y se modificó ligeramente la permeabilidad al oxígeno, como muestra la Tabla 2. En los tres casos se observan diferencias significativas en las permeabilidades de las formulaciones, lo que indica que la incorporación de PCL en las mezclas modificó notablemente la capacidad de barrera del PHBV, que se caracteriza por su baja permeabilidad, tanto al O₂ como al vapor de H₂O (Feijoo-Domínguez *et al.*, 2023).

En cuanto a las propiedades mecánicas (Tabla 2), se observó que una mayor proporción de PCL provocó una disminución del módulo elástico (EM) y de la resistencia a la fractura (TS), mientras que la extensibilidad (E) tendió a aumentar con el porcentaje de PCL. La diferencia fue significativa para todos los films en el caso de la deformación en el punto de fractura, mientras que para el módulo de elasticidad la diferencia no fue significativa entre las muestras 50/50 y 40/60. Una tendencia similar fue observada por otros autores (Erceg *et al.*, 2023; Katsumata *et al.*, 2011) para films mezcla PHBV/PCL obtenidos por *casting*. Liu (2017) también observaron un aumento en la elongación de rotura y un descenso en la resistencia al aumentar la proporción de PCL en films de 1 mm de grosor, obtenidos por mezclado en fundido de ambos polímeros, aunque la mezcla con 40 % de PHBV presentó valores anómalamente bajos.

Los valores obtenidos de las propiedades mecánicas son esperables, pues el PHBV puro se caracteriza por un mayor valor de EM y TS y un menor valor de E que la PCL pura. Por ello, frente a la rigidez del PHBV, la PCL actúa como modificador de impacto, dando flexibilidad y ductilidad a la mezcla, y reduciendo su rigidez (García-García *et al.*, 2016). Este efecto fue particularmente notable cuando la proporción de PCL alcanzó el 50%, ya que hubo un cambio estructural en la matriz, como se ha comentado previamente y se observa la Figura 1. En este punto las propiedades de la mezcla están más afectadas por las propiedades de la PCL ya que esta adquiere mayor continuidad en el matriz. En el caso del film 60/40 el PHBV fue la fase continua del film, y por tanto este fue menos extensible. A medida que aumentó la proporción de PCL, a partir de aproximadamente del 50 %, se alcanza una estructura bi-continua, como han denominado en Nishida (2020), donde los dos polímeros forman fases continuas inter-penetrantes, aumentando la extensibilidad del material por la mayor influencia de la PCL en las propiedades del film.

TABLA 2. Propiedades mecánicas (módulo de elasticidad: EM y tensión: TS y deformación: E% en al punto de rotura) y de barrera al vapor de agua (WVP), al limoneno (LP) y oxígeno (OP) de los films mezcla de PHBV y PCL con proporciones 40:60, 50:50 y 60:40. Se incluyen los valores del PHBV (Moll y Chiralt, 2023) y PCL (Ortega-Toro *et al.*, 2015) a efectos comparativos.

PHBV-PCL	WVP·10 ¹² (g/m·s·Pa)	LP·10 ¹⁴ (Kg·m/Pa·s·m ²)	OP·10 ¹³ (cm ³ /m·s·Pa)	EM (MPa)	TS (MPa)	E (%)
PHBV	5.4 ± 0.4	-	3.7 ± 0.2	1520 ± 90	37 ± 2	3.6 ± 0.4
60/40	5.9 ± 0.8 ^c	7 ± 2 ^c	1.7 ± 0.1 ^c	1030 ± 120 ^a	17 ± 2 ^a	1.8 ± 0.3 ^c
50/50	13 ± 5 ^b	18 ± 1 ^b	2.7 ± 0.3 ^b	700 ± 200 ^b	12 ± 4 ^b	2.7 ± 0.6 ^b
40/60	29 ± 6 ^a	32 ± 9 ^a	4.3 ± 0.1 ^a	560 ± 60 ^b	15 ± 2 ^{ab}	4.0 ± 0.8 ^a
PCL	33 ± 1	-	-	304 ± 11	-	-

3.4. Propiedades ópticas.

Los films mezcla de PHBV-PCL adoptaron propiedades ópticas intermedias entre las del PHBV y la PCL puros, aunque mucho más próximas a las del PHBV para las tres formulaciones estudiadas, como se observa en la Figura 3 y la Tabla 3 para la transmitancia interna y las coordenadas de color de los films. En general, fueron films claros, aunque la claridad (L^*) se redujo ligeramente al aumentar la proporción de PHBV. No hubo diferencias significativas en la claridad de los films de PHBV y la mezcla 60/40, ni entre la mezcla 50/50 y la 40/60, pero sí entre estos dos grupos, coherentemente con los cambios de fase continua de la matriz. Respecto a la tonalidad (h_{ab}^*), los films de PCL presentaron un tono ligeramente azulado, mientras que los films de PHBV y las mezclas, fueron más amarillentos, sin diferencias significativas entre ellos. En cuanto a la pureza de color (C_{ab}^*), los films de PCL presentaron valores próximos a 0, siendo prácticamente acromáticos, mientras que los de PHBV y las mezclas tuvieron una coloración ligeramente más saturada, con aumento en la saturación cuanto mayor fue la proporción de PHBV en la mezcla. La diferencia de color (ΔE) entre las mezclas y el PHBV fueron del orden de la percepción visual (2,0 - 4,7).

La translucidez de los films se refleja en las curvas de transmitancia interna (T_i) vs.: longitud de onda (Figura 3). Los films de PCL presentaron valores de T_i en torno al 75-85 %, mientras que estos fueron menores para los films de PHBV (45-70 %). En las mezclas la T_i presentó valores intermedios entre ambos polímeros. Sin embargo, aunque a mayor proporción de PCL se esperaría mayor T_i , los efectos estructurales, con la alta proporción de fase dispersa en las mezclas 60/40 (PCL dispersa) y 40/60 (PHBV disperso) potencian los efectos de dispersión de luz y la opacidad del film. Así, las mezclas 50/50, con la fase bi-continua de ambos polímeros, fueron las menos opacas, seguidas de las mezclas 40/60 y, por último, 60/40.

TABLA 3. Coordenadas de color ($L^*a^*b^*$, C_{ab}^* , h_{ab}^*) de los films de PHBV y PCL con proporciones 40:60, 50:50 y 60:40. Se incluyen los valores del PHBV (Moll y Chiralt, 2023) y PCL (Ortega-Toro *et al.*, 2015) a efectos comparativos.

	L^*	a^*	b^*	C_{ab}^*	h_{ab}^*
PHBV	75 ± 3^c	3.4 ± 0.9^a	19.1 ± 0.3^a	19.4 ± 0.2^a	80 ± 2^b
60-40	75.9 ± 0.7^c	2.7 ± 0.3^b	17.5 ± 0.4^b	17.8 ± 0.4^b	81.2 ± 0.8^b
50-50	77.6 ± 0.2^b	2.4 ± 0.1^c	16.7 ± 0.3^c	16.8 ± 0.3^c	81.9 ± 0.2^b
40-60	78.1 ± 0.3^b	2.0 ± 0.1^c	15.2 ± 0.2^d	15.4 ± 0.3^d	82.5 ± 0.1^b
PCL	89.7 ± 0.8^a	-0.6 ± 0.1^d	-1.4 ± 0.2^e	1.6 ± 0.2^e	238 ± 52^a

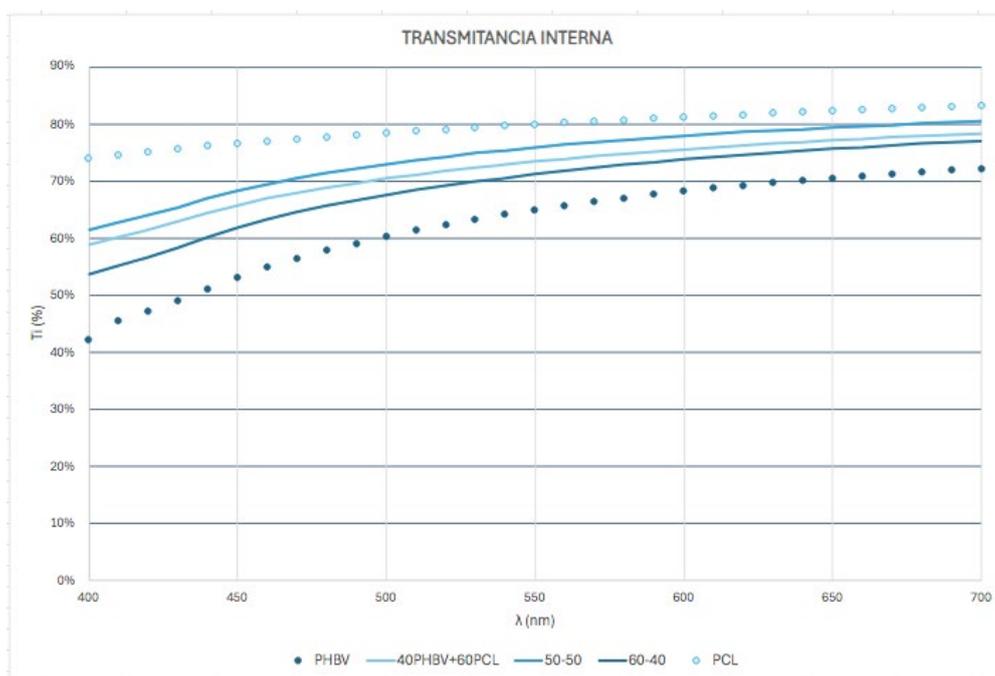


FIGURA 3. Transmitancia interna de los films de PHBV y PCL con proporciones 40:60, 50:50 y 60:40. Se incluyen los valores del PHBV (Moll y Chiralt, 2023) y PCL (Ortega-Toro *et al.*, 2015) a efectos comparativos.

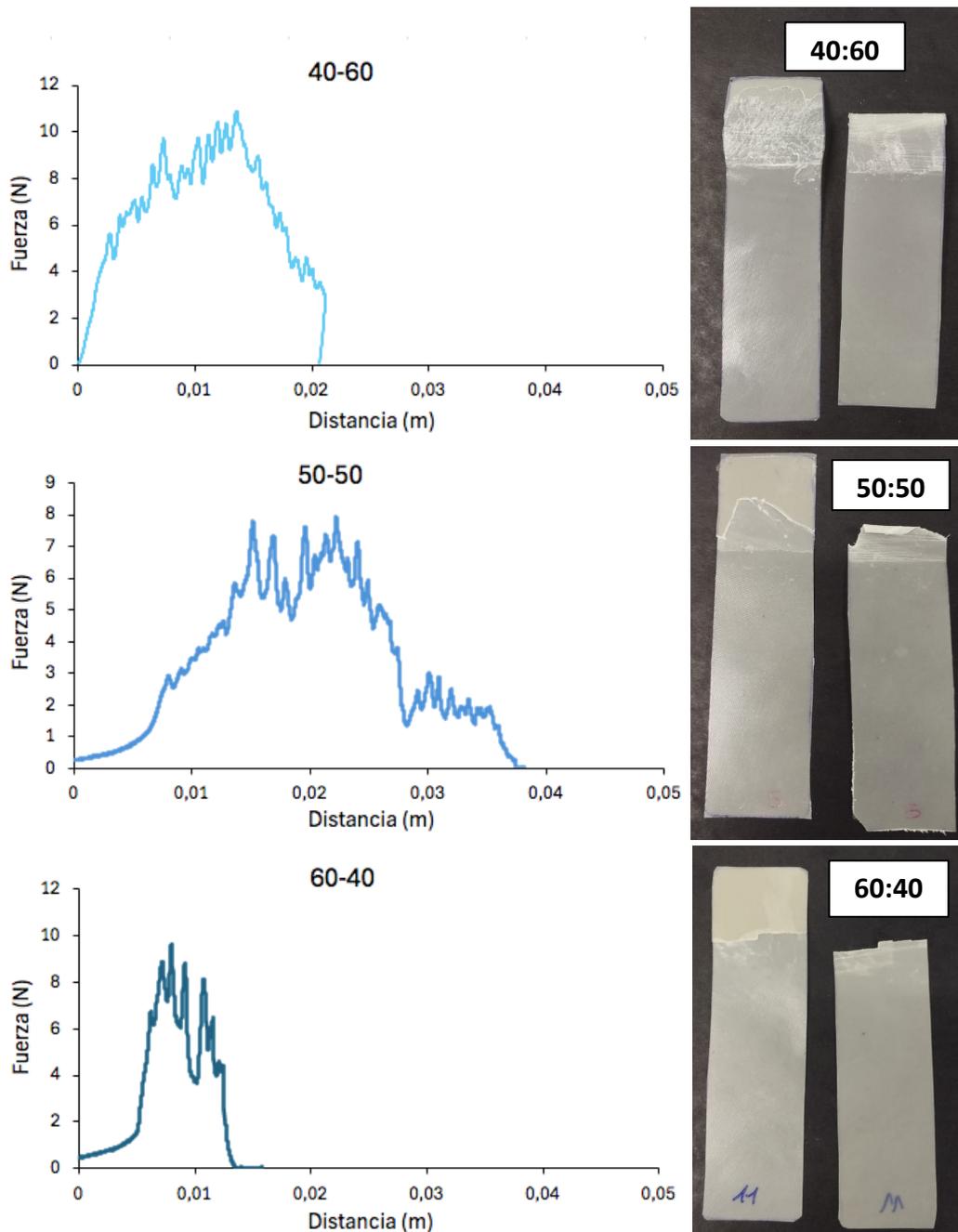
3.5. Capacidad de termosellado.

Se puede obtener el sellado de materiales plásticos cuando estos se calientan estando en contacto. En ese proceso, las cadenas de los polímeros se difunden a través de la interfaz de sellado y se entrelazan. Los enlaces de hidrógeno y las interacciones polares e iónicas son fuerzas moleculares que pueden entrar en juego, dependiendo de los materiales termoplásticos que se utilicen (Bamps *et al.*, 2023). En las aplicaciones en bolsas se forman enlaces entre polímeros idénticos (autoadhesión), mientras que, en el sellado de tapas, un film flexible se sella a un recipiente rígido, formándose enlaces entre polímeros distintos. Además de la resistencia del cierre, la estanqueidad es importante para evitar la degradación de los alimentos envasados, causada por microorganismos y gases externos, y para evitar las pérdidas de aromas.

En anteriores estudios, se ha observado que los films de PHBV puros no termo-sellan adecuadamente por su alta cristalinidad y la baja viscosidad del material fundido (Bamps *et al.*, 2023). Sin embargo, al mezclarlo con PCL todas las mezclas exhibieron un buen sellado, como se observa en la Figura 4, que evidencia una fuerte adhesión entre las capas selladas. Las fuerzas de adhesión fueron mayores que las de cohesión de cada capa, lo que causó predominantemente la fractura de la lámina y no su despegado limpio (La Fuente Arias *et al.*, 2023). De las 12 pruebas de separación del sellado realizadas por formulación, el número de separaciones con rotura fue de 4 para las mezclas 40/60, 1 para las mezclas 50/50 y en 3 para las mezclas 60/40. El tipo de separación del cierre depende de las condiciones de sellado y la compatibilidad y características de los polímeros, como la cristalinidad o la energía interfacial (Bamps *et al.*, 2023). El de-laminado con separación adhesiva es interesante para el cierre con apertura fácil mientras que la separación con rotura refleja una fuerte unión interfacial de las películas, con una mayor fuerza del cierre y seguridad para el envase (Leong *et al.* 2004).

Los valores de fuerza de sellado (Figura 4) aumentaron cuanto mayor fue la proporción de PCL en las mezclas, coherentemente con sus mejores propiedades de termosellado. Según Bamps (2023) una de las causas de mejora de la termo-sellabilidad es la reducción de la temperatura de fusión (T_m) del polímero, ya que esto reduce la temperatura de inicio del sellado, manteniendo valores altos de viscosidad del fundido. La PCL, con su baja temperatura de fusión, favorece el sellado de los films mezcla, mientras que el PHBV sólido contribuirá al mantenimiento de la viscosidad del material parcialmente fundido. Kim (2016) señala que la mejora en la resistencia al cierre puede estar relacionada con la reducción de la cristalinidad de los polímeros o con la presencia de compatibilizadores. En este sentido, la incorporación de compatibilizadores a las mezclas PHBV/PCL podría conllevar mejores importantes en la termo-sellabilidad y propiedades mecánicas al promover la homogeneidad de las mezclas. En el estudio de Nishida (2020) incorporaron 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane, como agente de entrecruzado y compatibilización, a mezclas de PHBV y PCL, obteniendo estructuras más homogéneas con mayor rendimiento mecánico, aunque no estudiaron su comportamiento de termosellado.

Considerando los valores de la fuerza de sellado de las diferentes formulaciones, y teniendo en cuenta las propiedades de barrera y mecánicas de los materiales, las mezclas 50/50 se presentan como la mejor opción para la obtención de bolsas de PHBV/PCL, ya que, aunque las mezclas 40/60 presentan mayor fuerza de sellado, poseen menor capacidad de barrera y rendimiento mecánico.



Formulación PHBV-PCL	40/60	50/50	60/40
Resistencia del cierre (N/m ²)	72,9	58,5	45,8

FIGURA 4. Curva media de la tensión de separación del termosellado de los films mezcla de PHBV y PCL con proporciones 40:60, 50:50 y 60:40, mostrando los valores de la tensión de separación promedios y la imagen de los films separados.

4. CONCLUSIONES.

Las mezclas PHBV/PCL, con proporciones 60/40, 50/50 y 40/60, presentaron una estructura heterogénea sin miscibilidad de los polímeros, que cristalizaron por separado en la mezcla, sin cambios relevantes en sus propiedades fundentes. La mezcla 60/40 presentó una fase continua de PHBV con partículas dispersas de PCL, mientras que en la 40/60 la fase continua fue la PCL y la mezcla 50/50 presentó una morfología bi-continua, donde las fases continuas de ambos polímeros se interpenetran. Esta diferente estructura redundó en un descenso del módulo elástico y la resistencia a la fractura del material al aumentar la proporción de PCL, con un incremento en la extensibilidad de los films y de las permeabilidades al vapor de agua, al oxígeno y los aromas (limoneno). La transparencia de los films estuvo afectada por la proporción de PCL en la mezcla, siendo mayor para las muestras 50/50 con dos fases continuas interpenetrantes.

Las tres mezclas presentaron capacidad de termosellado, aumentando la fuerza del cierre al aumentar la proporción de PCL en mezcla. No obstante, considerando la capacidad de barrera de los films y su rendimiento mecánico, la mezcla 50/50 sería la más interesante para la obtención de bolsas con una buena la fuerza de sellado y mejores propiedades físicas como material de envase.

5. AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que han hecho posible la realización de este trabajo de fin de máster.

En primer lugar, a mi tutora, Amparo, y a mi cotutora, Eva, por su invaluable guía, apoyo y paciencia a lo largo de este proceso. Sus conocimientos y consejos han sido fundamentales para el desarrollo de este proyecto.

A mi familia, por su amor incondicional y su constante apoyo. Gracias por creer en mí y por ser mi pilar durante los momentos más difíciles.

A mi pareja, Pablo, por su comprensión y cariño. Tu apoyo ha sido esencial para que pudiera alcanzar esta meta, brindándome el ánimo necesario.

A mis compañeros de máster, por compartir este viaje académico conmigo. Vuestra amistad ha enriquecido mi experiencia y ha hecho de este camino algo mucho más llevadero, divertido y gratificante.

A todos, gracias de corazón.

6. REFERENCIAS

- American Society for Testing and Materials. 2005. E 96/E 96M. Standard test methods for water vapor transmission of materials. ASTM International, Philadelphia, PA, USA, 2009. Dirección URL: www.astm.org [Consulta: 15 Mar 2024].
- American Society for Testing and Materials. 2010. 3985-05. Standard test method for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor. ASTM Book of Standards, Philadelphia, PA, USA, 2010; pp. 1–7. Dirección URL: www.astm.org [Consulta: 15 Mar 2024].
- American Society for Testing and Materials. 2015. F88/F88M-15. Standard Test Method for Seal Strength of Flexible Barrier Materials. Dirección URL: www.astm.org [Consulta: 30 Mar 2024].
- American Society for Testing and Materials. 2012. ASTM D882-12: standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. ASTM Int, Philadelphia, PA, USA, 2012, 9. Dirección URL: www.astm.org [Consulta: 15 Mar 2024].
- Atarés, L., Chiralt, A., González-Martínez, C., y Vargas, M. 2024. Production of Polyhydroxyalkanoates for Biodegradable Food Packaging Applications Using *Haloferax mediterranei* and Agrifood Wastes. *Foods*, 13(6), 950. DOI: 10.3390/foods13060950.
- Bamps, B., Buntinx, M., y Peeters, R. 2023. Seal materials in flexible plastic food packaging: A review. *Packaging Technology and Science*, 36(7), 507-532. DOI: 10.1002/pts.2732.
- Cano, A., Jiménez, A., Cháfer, M., González-Martínez, C., y Chiralt, A. 2014. Effect of amylose: amylopectin ratio and rice bran addition on starch films properties. *Carbohydrate polymers*, 111, 543-555. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.04.075.
- Cavalcante, M. P., Toledo, A. L., Rodrigues, E. J., Neto, R. P., y Tavares, M. I. 2017. Correlation between traditional techniques and TD-NMR to determine the morphology of PHB/PCL blends. *Polymer Testing*, 58, 159-165. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2016.11.036.
- Chun, Y. S., y Kim, W. N. 2000. Thermal properties of poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly (ϵ -caprolactone) blends. *Polymer*, 41(6), 2305-2308. DOI: 10.1016/S0032-3861(99)00534-0.
- Erceg, T., Rackov, S., Terek, P., y Pilić, B. 2023. Preparation and Characterization of PHBV/PCL-Diol Blend Films. *Polymers*, 15(24), 4694. DOI: 10.3390/polym15244694.
- Feijoo-Domínguez, P., Samaniego Aguilar, K., Sánchez-Safont, E., Torres-Giner, S., Lagaron, J., Gamez-Perez, J., y Cabedo, L. 2022. Development and characterization of fully renewable and biodegradable polyhydroxyalkanoate blends with improved thermoformability. *Polymers*, 14, 2527. DOI: 10.3390/polym14132527.
- Feijoo-Domínguez, P., Mohanty, A., Rodriguez-Urbe, A., Gámez-Pérez, J., Cabedo, L., y Misra, M. 2023. Biodegradable blends from bacterial biopolyester PHBV and bio-based PBSA: Study of the effect of chain extender on the thermal, mechanical and morphological properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 225, 1291-1305. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.11.188.
- Furukawa, T., Sato, H., Murakami, R., Zhang, J., Duan, Y. X., Noda, I., ... y Ozaki, Y. 2005. Structure, dispersibility, and crystallinity of poly (hydroxybutyrate)/poly (L-lactic acid) blends studied by FT-IR microspectroscopy and differential scanning calorimetry. *Macromolecules*, 38(15), 6445-6454. DOI: 10.1021/ma0504668
- García-García, D., Ferri, J. M., Boronat, T., López-Martínez, J., y Balart, R. 2016. Processing and characterization of binary poly (hydroxybutyrate)(PHB) and poly (caprolactone)(PCL) blends

- with improved impact properties. *Polymer Bulletin*, 73, 3333-3350. DOI: 10.1007/s00289-016-1659-6.
- Gunaratne, L. M., y Shanks, R. A. 2005. Multiple melting behaviour of poly (3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) using step-scan DSC. *European Polymer Journal*, 41(12), 2980-2988. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2005.06.015
- Hutchings, J.B. 1999. Food and Colour Appearance, Chapman and Hall Food Science Book, 2nd ed.; Springer: Gaithersburg, MD, USA.
- Katsumata, K., Saito, T., Yu, F., Nakamura, N., y Inoue, Y. 2011. The toughening effect of a small amount of poly (ϵ -caprolactone) on the mechanical properties of the poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)/PCL blend. *Polymer journal*, 43(5), 484-492. DOI: 10.1038/pj.2011.12.
- Kim, S., Diaz, C., y Pao, H. Y. 2016. Film performance of poly (lactic acid) blends for packaging applications. *Journal of applied packaging research*, 8(3), 4.
- La Fuente-Arias, C. I., González-Martínez, C., y Chiralt, A. 2023. Lamination of starch/polyesters by thermocompression for food packaging purposes. *Sustainable Food Technology*, 1(2), 296-305. DOI: 10.1039/D2FB00038E.
- Leong, Y. W., Yamaguchi, S., Mizoguchi, M., Hamada, H., Ishiaku, U. S., y Tsujii, T. 2004. The effect of molding conditions on mechanical and morphological properties at the interface of film insert injection molded polypropylene-film/polypropylene matrix. *Polymer Engineering & Science*, 44(12), 2327-2334. DOI: 10.1002/pen.20260.
- Liu, H., Gao, Z., Hu, X., Wang, Z., Su, T., Yang, L., y Yan, S. 2017. Blending Modification of PHBV/PCL and its Biodegradation by *Pseudomonas mendocina*. *Journal of Polymers and the Environment*, 25, 156-164. DOI: 10.1007/s10924-016-0795-2.
- Mangaraj, S., Yadav, A., Bal, L. M., Dash, S. K., y Mahanti, N. K. 2019. Application of biodegradable polymers in food packaging industry: A comprehensive review. *Journal of Packaging Technology and Research*, 3, 77-96. DOI: 10.1007/s41783-018-0049-y.
- Miguel, O., Egiburu, J. L., y Iruin, J. J. 2001. Blends of bacterial poly (3-hydroxybutyrate) with synthetic poly (3-hydroxybutyrate) and poly (epichlorohydrin): transport properties of carbon dioxide and water vapour. *Polymer*, 42(3), 953-962. DOI:10.1016/S0032-3861(00)00435-3.
- Mofokeng, J. P., y Luyt, A. S. 2015. Dynamic mechanical properties of PLA/PHBV, PLA/PCL, PHBV/PCL blends and their nanocomposites with TiO₂ as nanofiller. *Thermochimica Acta*, 613, 41-53. DOI: 10.1016/j.tca.2015.05.019.
- Moll, E., y Chiralt, A. 2023. Polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate (PHBV) with phenolic acids for active food packaging. *Polymers*, 15(21), 4222. DOI: 10.3390/polym15214222.
- Nishida, M., Yasuda, K., y Nishida, M. 2020. Correlative analysis between morphology and mechanical properties of poly-3-hydroxybutyrate (PHB) blended with polycaprolactone (PCL) using solid-state NMR. *Polymer Testing*, 91, 106780. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106780.
- Qiu, Z., Yang, W., Ikehara, T., y Nishi, T. 2005. Miscibility and crystallization behavior of biodegradable blends of two aliphatic polyesters. Poly (3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly (ϵ -caprolactone). *Polymer*, 46(25), 11814-11819. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.10.058.

- Ortega-Toro, R., Contreras, J., Talens, P., & Chiralt, A. 2015. Physical and structural properties and thermal behaviour of starch-poly (ϵ -caprolactone) blend films for food packaging. *Food packaging and shelf life*, 5, 10-20. DOI: 10.1016/j.fpsl.2015.04.001.
- Salaris, V., Leonés, A., López García, D., y Peponi, L. 2021. Polímeros biobasados y biodegradables: aplicaciones y perspectivas futuras para la sostenibilidad ambiental. *Revista de plásticos modernos: Ciencia y tecnología de polímeros*, 122 (772), 3.
- Tampau, A., González-Martínez, C., y Chiralt, A. 2018. Release kinetics and antimicrobial properties of carvacrol encapsulated in electrospun poly-(ϵ -caprolactone) nanofibres. Application in starch multilayer films. *Food Hydrocolloids*, 79, 158-169. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2017.12.021
- Zytner, P., Wu, F., Misra, M., y Mohanty, A. K. 2020. Toughening of biodegradable poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/poly (ϵ -caprolactone) blends by in situ reactive compatibilization. *ACS omega*, 5(25), 14900-14910. DOI: 10.1021/acsomega.9b04379.

Anexo al Trabajo Fin de Máster

GRADO DE RELACIÓN DEL TRABAJO CON LOS OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE DE LA AGENDA 2030

Objetivos de Desarrollo Sostenible	Alto	Medio	Bajo	No Procede
ODS 1. Fin de la pobreza.				X
ODS 2. Hambre cero.			X	
ODS 3. Salud y bienestar.			X	
ODS 4. Educación de calidad.				X
ODS 5. Igualdad de género.				X
ODS 6. Agua limpia y saneamiento.			X	
ODS 7. Energía asequible y no contaminante.			X	
ODS 8. Trabajo decente y crecimiento económico.				X
ODS 9. Industria, innovación e infraestructuras.		X		
ODS 10. Reducción de las desigualdades.				X
ODS 11. Ciudades y comunidades sostenibles.	X			
ODS 12. Producción y consumo responsables.	X			
ODS 13. Acción por el clima.		X		
ODS 14. Vida submarina.	X			
ODS 15. Vida de ecosistemas terrestres.	X			
ODS 16. Paz, justicia e instituciones sólidas.				X
ODS 17. Alianzas para lograr objetivos.				X