



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Agronòmica i del Medi Natural

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica
y del Medio Natural

Propiedades de films de Poli(hidroxibutirato-co-
hidroxivalerato) (PHBV) con fibras de celulosa y catequina.

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ciencia y Tecnología de los Alimentos

AUTOR/A: Benito Esteban, Raquel

Tutor/a: Chiralt Boix, M^a Amparo

Director/a Experimental: La Fuente Arias, Carla Ivonne

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024

PROPIEDADES DE FILMS DE POLI(HIDROXIBURATO-CO-HIDROXIVALERATO) (PHBV) CON FIBRAS DE CELULOSA Y CATEQUINA

RESUMEN

El poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBV) es un polímero biodegradable, semicristalino, sintetizado por microorganismos, que constituye una alternativa a los plásticos convencionales causantes de un grave problema medioambiental. No obstante, el coste de este polímero es elevado y sus propiedades requieren adaptación para su utilización en el envasado alimentario. La incorporación de fibras de celulosa como material de relleno permitiría el abaratamiento del material, a la vez que puede modular sus propiedades como material de envase. A su vez, la incorporación de catequina con poder antioxidante y antimicrobiano permitiría la obtención de materiales activos con mayor valor para absorber el más alto coste del material. El objetivo del presente estudio fue analizar la influencia de la incorporación de fibras de celulosa al 5 y 10 % en las propiedades mecánicas y de barrera al vapor de agua y al oxígeno del PHBV, así como el efecto de la incorporación de catequina al 5 % en las diferentes mezclas. Se analizará también el comportamiento térmico de los materiales por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis térmico (TGA) y su microestructura mediante microscopía electrónica de barrido (FSEM). Las fibras de celulosa no afectaron al comportamiento térmico del PHBV, pero la incorporación adicional de catequina aumentó la temperatura de transición vítrea inhibió ligeramente la cristalización del polímero. Las fibras disminuyeron la resistencia a la fractura y la extensibilidad de los films y aumentaron su permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno, pero esto se mitigó con la incorporación adicional de catequina. Esta modificó ligeramente el color de los films, disminuyendo su transparencia, en presencia de las fibras.

Palabras clave: propiedades mecánicas, permeabilidad, agentes de refuerzo, antioxidantes.

PROPIETATS DE FILMS DE POLI(HIDROXIBUTIRAT-CO-HIDROXIVALERAT) (PHBV) AMB FIBRES DE CELLULOSA I CATEQUINA

RESUM

El poli(3-hidroxibutirat-co-3-hidroxivalerat) (PHBV) és un polímer biodegradable, semicristal·lí, sintetitzat per microorganismes, que constitueix una alternativa als plàstics convencionals causants d'un greu problema mediambiental. No obstant això, el cost d'aquest polímer és elevat i les seves propietats requereixen adaptació per a la seva utilització en l'envasament alimentari. La incorporació de fibres de cel·lulosa com a material de farciment permetria l'abaratiment del material, alhora que pot modular les seves propietats com a material d'envàs. Al seu torn, la incorporació de catequina amb poder antioxidant i antimicrobià permetria l'obtenció de materials actius amb major valor per absorbir el més alt cost del material. L'objectiu del present estudi va ser analitzar la influència de la incorporació de fibres de cel·lulosa al 5 i 10 % en les propietats mecàniques i de barrera al vapor d'aigua i a l'oxigen del PHBV, així com l'efecte de la incorporació de catequina al 5 % en les diferents mescles. S'analitzarà també el comportament tèrmic dels materials per calorimetria diferencial d'escombrada (DSC) i anàlisi tèrmic (TGA), i la microestructura mitjançant microscòpia electrònica d'escombrada (FSEM). Les fibres de cel·lulosa no van afectar el comportament tèrmic del PHBV, però la incorporació addicional de catequina va augmentar la temperatura de transició vítria i va inhibir lleugerament la cristal·lització del polímer. Les fibres van disminuir la resistència a la fractura i l'extensibilitat dels films i van augmentar la seva permeabilitat al vapor d'aigua i a l'oxigen, però això es va mitigar amb la incorporació addicional de catequina. Aquesta va modificar lleugerament el color dels films, disminuint la seva transparència.

Paraules clau: propietats mecàniques, permeabilitat, agents de reforç, antioxidants.

PROPERTIES OF FILMS BASED ON POLY(HYDROXYBUTYRATE-CO-HYDROXIVALERATE) (PHBV) WITH CELLULOSE FIBRES AND CATECHIN

ABSTRACT

Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) is a biodegradable, semi-crystalline polymer synthesized by microorganisms, which is an alternative to conventional plastics that cause a serious environmental problem. However, the cost of this polymer is high and its properties require adaptation for use in food packaging. The incorporation of cellulose fibres as a filling material would allow the material to become cheaper, while at the same time modulating its properties as a packaging material. In turn, the incorporation of catechin with antioxidant and antimicrobial power would allow the obtaining of active materials with greater value to absorb the higher cost of the material. The aim of this study was to analyze the influence of the incorporation of 5 and 10 % cellulose fibers on the mechanical and barrier properties to water vapor and oxygen of PHBV films, as well as the effect of the incorporation of 5 % catechin in the different mixtures. The thermal behaviour of the materials will also be analysed by differential scanning calorimetry (DSC) and thermal analysis (TGA) and their microstructure by scanning electron microscopy (FSEM). The cellulose fibres did not affect the thermal behaviour of PHBV, but the additional incorporation of catechin increased the glass transition temperature and slightly inhibited the crystallisation of the polymer. The fibres decreased the fracture toughness and extensibility of the films and increased their permeability to water vapour and oxygen, but this was mitigated by the additional incorporation of catechin. Catechin slightly changed the colour of the films, decreasing their transparency, in the presence of the fibres.

Keywords: mechanical properties, permeability, reinforcing agents, antioxidants.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi familia su apoyo constante durante toda mi educación y especialmente, en esta etapa de mi vida.

Gracias a Carla y Amparo por el tiempo invertido, guiarme y enseñarme durante este trabajo.

Por último, quiero agradecer a todas las personas que he conocido durante estos años de universidad.

ÍNDICE

1.INTRODUCCIÓN	8
1.1. Problemáticas de los plásticos e importancia del envasado	8
1.2. Envases biodegradables	9
1.3. El PHBV como polímero biodegradable.....	9
1.4. Catequina	10
1.5. Fibras de celulosa	11
2. OBJETIVOS	12
3.1. Materiales.....	12
3.2. Obtención de los films	12
3.3. Caracterización de los films.....	13
3.3.1. <i>Propiedades estructurales</i>	13
3.3.3. <i>Propiedades mecánicas</i>	13
3.3.4. <i>Propiedades de barrera</i>	14
3.3.5. <i>Propiedades ópticas</i>	15
3.4. Análisis estadístico	15
4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN	15
4.1. Microestructura de los films	15
4.2. Comportamiento térmico	16
4.3. Propiedades mecánicas	20
4.4. Propiedades de barrera.....	21
5. CONCLUSIÓN	23
6. REFERENCIAS.....	24

Anejo I. Relación del trabajo con los Objetivos de Desarrollo Sostenible de la agenda 2030 Anexo al Trabajo de Final de Grado

	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				
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				
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

Con el fin de mejorar las vidas de todas las personas, la ONU aprobó la agenda 2030 sobre el Desarrollo Sostenible. En ella, se establecen 17 objetivos de desarrollo sostenible con el fin de erradicar la pobreza con estrategias que fomenten el crecimiento económico y aborden necesidades sociales como la educación, la sanidad, la protección social y las perspectivas de empleo, al mismo tiempo combatiendo el cambio climático y protegiendo el medio ambiente. Este trabajo se puede relacionar con varios Objetivos de Desarrollo Sostenible.

- **Hambre cero (ODS 2)**

La misión de reducir el desperdicio alimentario empieza por desarrollar envases que consigan alargar la vida útil de los alimentos.

- **Innovación, infraestructura e industria (ODS 9)**

Se pretende buscar alternativas a los envases contaminantes de la industria alimentaria y reemplazarlos por envases biodegradables.

- **Ciudades y comunidades sostenibles (ODS 11)**

Los envases desarrollados reducen el impacto medioambiental, lo que ayuda a la industria alimentaria a ser más sostenible.

- **Producción y consumo responsables (ODS 12)**

Se fomenta la economía circular y se reduce la contaminación por plásticos, incentivando el consumo responsable y sostenible.

- **Acción por el clima (ODS 13)**

Los envases biodegradables se descomponen en cortos períodos de tiempo, entrando en el ciclo biológico y disminuyendo el impacto en el medio ambiente.

- **Vida submarina (ODS 14)**

Disminuir la contaminación marina de plásticos, conservando la biodiversidad y protegiendo los ecosistemas.

- **Vida de ecosistemas terrestres (ODS 15)**

Los envases biodegradables disminuyen el impacto que generan los plásticos convencionales en la biodiversidad.

1.INTRODUCCIÓN

1.1. Problemáticas de los plásticos e importancia del envasado

El uso de envases plásticos en los últimos años ha crecido exponencialmente debido a su bajo coste y versatilidad, lo que ha generado una gran acumulación de plásticos en los diferentes ecosistemas y una preocupación por su impacto ambiental ([Ncube et al., 2021](#)). Esto es debido a su baja degradabilidad y una falta de gestión de los residuos ([Tan et al., 2021](#)). En la actualidad, esta gestión se ha implementado, junto a sistemas de reciclado para mitigar el problema. No obstante, se requiere un incremento en la eficiencia de la gestión y un mayor desarrollo de los procesos de reciclado.

A nivel mundial, la producción de plásticos ha alcanzado 400,3 millones de toneladas en 2022, de las cuales 56 millones de toneladas corresponden a Europa ([Plastics Europe, 2023](#)). En la **Figura 1** se puede observar que España es el quinto país europeo en producción de plástico. Una parte de la producción se destina a los envases de un solo uso, los cuales son utilizados de forma habitual para el envasado de alimentos para promover su conservación. Entre las soluciones sostenibles para mitigar el impacto ambiental de estos envases, están la reducción de la cantidad de plástico de los envases optimizando su función, el reciclado o el desarrollo de envases biodegradables y compostables.

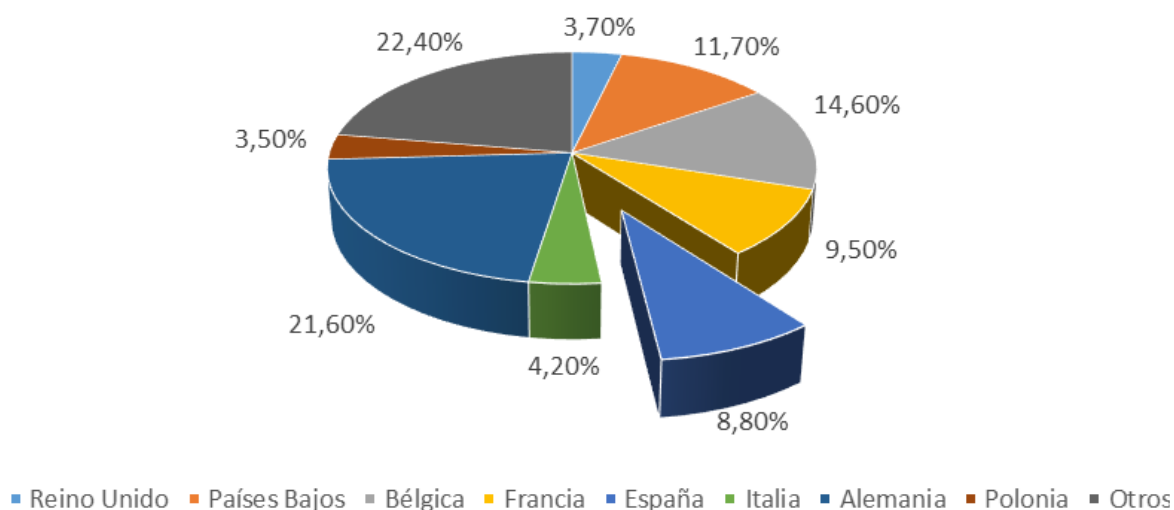


Figura 1. Distribución de la demanda de plásticos por países en Europa en 2022. Adaptado de PLASTICSEUROPE (2023).

La industria alimentaria genera muchos residuos, entre ellos, los envases alimentarios de un solo uso, como ya fue comentado anteriormente, que, en su mayoría, están hechos con plástico (el 60 %), lo que contribuye en gran medida al impacto ambiental en la fabricación o en el momento de desecharlos ([Rivera et al., 2019](#)). Su uso se ha globalizado debido a sus buenas propiedades como material para el envasado alimentario: buenas propiedades de barrera al vapor de agua y al oxígeno, versatilidad en las propiedades mecánicas (rígidos o flexibles), facilidad de termo-moldeado, termosellado e integración en los procesos de producción y la

facilidad de impresión para reflejar la información necesaria para el consumidor ([Kan & Miller, 2022](#)).

Los envases alimentarios tienen como finalidad conservar mejor los alimentos y alargar la vida útil del producto, protegiéndolo frente a la humectación o secado, oxidaciones o deterioro microbiano, y minimizando las pérdidas de alimentos en la cadena de distribución o en el periodo de consumo ([Kumar et al., 2016](#)). Por ello, los envases alimentarios son imprescindibles para mantener la calidad y seguridad de los alimentos y hay que desarrollar alternativas de envasado más sostenibles.

1.2. Envases biodegradables

Una de las alternativas sostenibles es la utilización de plásticos biodegradables que se degradan en un tiempo mucho menor en los diferentes entornos y, específicamente, en medio compost (compostables). De esta forma pueden incorporarse a la basura orgánica y ser compostados conjuntamente, incorporándose al ciclo de la materia orgánica.

Por otro lado, se pueden incorporar a los materiales biodegradables compuestos naturales antioxidantes y/o antimicrobianos, que cuando se liberan en el alimento en contacto pueden mejorar su calidad y seguridad alimentaria y su conservación ([Yildirim et al., 2017](#)). Esto constituye los llamados envases activos que a través de la absorción o liberación de sustancias contribuyen a alargar la vida útil del producto envasado.

En el proceso de degradación de los biopolímeros, las cadenas poliméricas se fragmentan en moléculas pequeñas por la acción enzimática de los microorganismos adheridos sobre el polímero, que, a su vez, se nutren y metabolizan estas moléculas, produciendo al final agua, CO₂, y compuestos inorgánicos y biomasa. Este proceso se puede dar en condiciones aeróbicas como anaeróbicas. En el proceso de compostaje, la flora microbiana presente actúa en condiciones termofílicas (50 °C) desintegrando el material e incorporándolo al ciclo de la materia orgánica ([Kale et al., 2006](#)).

Los polímeros biodegradables se pueden clasificar en tres grupos, dependiendo de su origen y método de producción:

- 1) Polímeros extraídos o aislados directamente de la biomasa o materiales naturales, como las proteínas (colágeno, gelatina...) y polisacáridos (chitosan, almidón, ...)
- 2) Polímeros producidos por síntesis química a partir de monómeros procedentes de biomasa, como el ácido poli láctico (PLA) obtenido del azúcar de caña tras su transformación en ácido láctico.
- 3) Polímeros obtenidos mediante microorganismos naturales o modificados genéticamente por fermentación de sustratos orgánicos como residuos agroalimentarios. En este grupo destacan los polihidroxicanoatos (PHAs), como el PHBV o PHB ([Shaikh et al., 2021](#)).

1.3. El PHBV como polímero biodegradable

El poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato), también llamado PHBV, pertenece al grupo de los polihidroxicanoatos que se caracterizan por ser biopolímeros lineales naturales resultado de la biosíntesis que tienen lugar en determinados microorganismos con una fuente de carbono en exceso ([Kaniuk & Stachewicz, 2021](#)). Estos polímeros pueden transformarse en agua y dióxido de carbono (en

presencia de oxígeno) o metano (en condiciones anaeróbicas) gracias a la acción enzimática los microorganismos presentes en el suelo, el agua o el medio compost. Por lo tanto, son biodegradables y compostables, además de ser biocompatibles ([Rivera et al., 2019](#)).

El PHBV, copolímero de poli (3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato), está constituido por una cadena alifática cuya estructura se da en la **Figura 2**. Presenta alto grado de cristalinidad, resistencia a disolventes orgánicos y una temperatura de fusión de 153°C ([Ferreira et al., 2002](#)).

El PHBV ha captado la atención de los investigadores debido a su potencial biotecnológico, además de su resistencia a la radiación ultravioleta, inactividad química, excelente barrera al oxígeno y alta viscosidad en estado líquido. Sin embargo, el polímero presenta fragilidad y rigidez, baja resistencia al impacto, una hidrofobicidad considerable, aunque presenta poca estabilidad térmica en comparación con los polímeros a base de petróleo. ([Rivera-Briso & Serrano-Aroca, 2018](#)). Por último, su producción tiene un alto coste lo que limita su uso.

Para facilitar el uso del PHBV, es interesante modular propiedades y aumentar su funcionalidad mediante el mezclado del polímero con otros componentes como otros polímeros biodegradables, agentes de refuerzo como la celulosa o

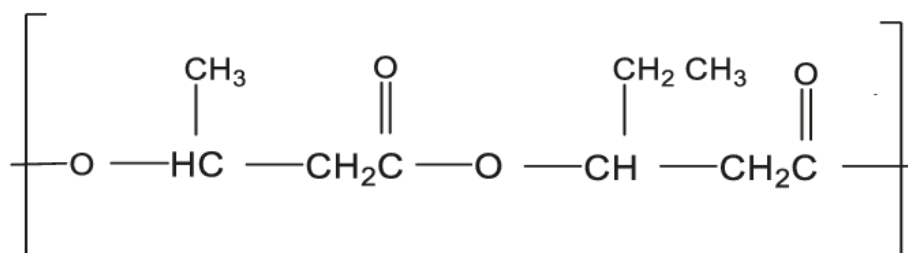


Figura 2. Estructura química del copolímero poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato).
Fuente: [Rivera-Briso & Serrano-Aroca, 2018](#)

componentes activos que pueden conferir actividad antimicrobiana o antioxidante al material. A continuación, se describen las propiedades de los dos componentes utilizados en el presente estudio para modular las propiedades del PHBV: la catequina con propiedades antimicrobiana o antioxidante y la celulosa que actúa como agente de refuerzo.

1.4. Catequina

La catequina es un compuesto fenólico caracterizado por su capacidad antioxidante y antimicrobiana, que se encuentran en varios alimentos, como el té verde. Su estructura química (flavan-3-ol), que se muestra en la Figura 3, está compuesta por dos sistemas de anillos aromáticos separados. Los grupos hidroxilos son los que le confieren su capacidad antioxidante: eliminación de especies reactivas de oxígeno, inhibición de la formación de radicales libres y peroxidación lipídica ([Musial et al., 2020](#)). Su estado físico es sólido, en forma de polvo y se oxida fácilmente. Su punto de fusión es aproximadamente 175-178°C.

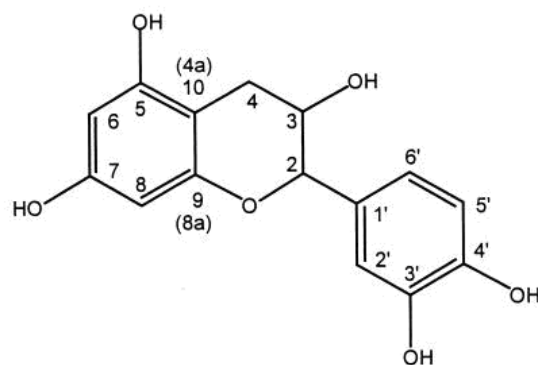


Figura 3: Estructura química de la catequina. Fuente: Estructura química de la catequina https://www.researchgate.net/figure/Estructura-quimica-de-la-catequina_fig1_353105799

En varios estudios se han descrito las actividades antioxidantes y antimicrobianas de la catequina y sus derivados (Wu et al., 2010, Li et al., 2003). También se ha utilizado para desarrollar películas activas para el envasado de alimentos basadas en mezclas de PVA y almidón que mostraron capacidad antimicrobiana y antioxidante para conservar la carne de vacuno cruda (Peças et al., 2018) . La catequina modificó en gran medida la estructura del PHB debido a la formación de enlaces de hidrógeno, potenciando las fuerzas entre cadenas (Nechwatal et al., 2003).

1.5. Fibras de celulosa

La celulosa es un carbohidrato complejo, constituido por cadenas lineales de celobiosa (D glucopiranosil- β -1,4-D-glucopiranososa) unidas por un enlace glucosídico (β 1-4) (Figura 4). Presenta una estructura cristalina muy ordenada, que da a lugar a una estructura rígida. Las fibras de celulosa son una buena opción para el refuerzo del PHBV debido a sus propiedades: alto módulo de Young, estabilidad dimensional y transparencia. (Rivera-Briso & Serrano-Aroca, 2018). Debido a la presencia de grupos hidroxilo, la celulosa es de naturaleza hidrofílica por lo que es más compatible en entornos polares (Andresen et al., 2006).

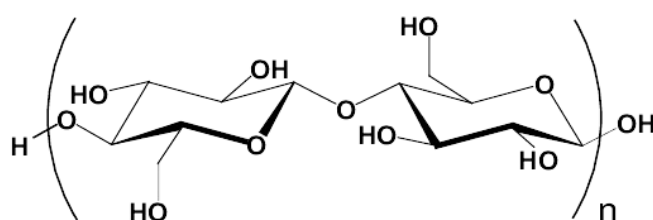


Figura 4. Estructura química de la celulosa. Fuente: colaboradores de Wikipedia. (2024). Celulosa. Wikipedia, la Enciclopedia Libre. <https://es.wikipedia.org/wiki/Celulosa>

Numerosos estudios se han centrado en la extracción y aplicación de fibras de celulosa procedentes de materiales vegetales para la obtención de composites poliméricos, útiles en el desarrollo de materiales con características más sostenibles (Peças et al., 2018, Nechwatal et al., 2003) y, específicamente, para aplicaciones de envasado de alimentos (Sydow & Bieńczak, 2018, Nurul Fazita et

[al., 2016](#), [Pulikkalparambil et al.,2023](#)) . El origen natural de las fibras provoca, en general, una amplia gama de variaciones en las propiedades dependiendo de varios factores, como el lugar y las condiciones de recolección. El interés de las fibras naturales ha aumentado recientemente debido a su bajo coste, biodegradabilidad y respeto por el medio ambiente ([Pulikkalparambil et al., 2023](#)). [Peças et al. \(2018\)](#) han publicado una revisión exhaustiva de las propiedades de las fibras naturales utilizadas como refuerzo en materiales composite y sus posibles aplicaciones.

Específicamente, se han hecho diferentes estudios incorporando fibras celulósicas en PHBV ([Sanchez-Safont et al., 2021](#), [Bledki & Jaszkwicz, 2010](#), [Mazur & Kuciel, 2019](#), [Frącz & Janowski, 2018](#)) con diferentes efectos sobre sus propiedades para mejorar su funcionalidad como material de envasado. En general, se observa un efecto de refuerzo de las propiedades mecánicas de los films y mejoras importantes en la velocidad de biodegradación del material.

2. OBJETIVOS

El objetivo del presente estudio es analizar la influencia de la incorporación de fibras de celulosa comerciales al 5 y 10 % en las propiedades mecánicas y de barrera al vapor de agua y al oxígeno del PHBV, así como el efecto de la incorporación de catequina al 5 % en las diferentes mezclas. Se analiza también el comportamiento térmico de los materiales por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la estabilidad térmica por TGA y su microestructura mediante microscopia electrónica de barrido (FESEM).

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materiales

Para la elaboración de las películas se empleó PHBV con 2 % de hidroxivalerato como polímero base, suministrado por *Helian Polymers B.V.* (Holanda). Para el acondicionamiento de los films se empleó pentóxido de fósforo (P_2O_5) suministrado por Panreac Química S.A. (Barcelona, España). La (\pm)-catequina fue suministrada por Biosynth (Bratislava) y las fibras de celulosa por Sigma-Aldrich (Alemania).

3.2. Obtención de los films

Para este estudio, se han utilizado 5 tipos de materiales de envasado: PHBV puro, (PHVB) con fibras de celulosa (CEL) al 5% y 10%, y PHBV con catequina (CAT) al 5% y fibras de celulosa al 5% y 10 %.

Para llevar a cabo la preparación de los films, el polímero con el resto de los componentes se mezcló en fundido a 170 °C y 50 rpm durante 12 minutos en la mezcladora interna (*HAAKETM PolyLabTM QC, Thermo Fisher Scientific, Alemania*). Una vez formada la masa, la mezcla se trituró en frío (con nitrógeno líquido) en un equipo Thermomix (Tm31, Vorwerk, España) y el polvo se almacenó en un desecador con P_2O_5 (0 % de humedad relativa) a temperatura ambiente hasta su uso.

Para la obtención de los films, se pesaron 3,3 g del polvo de cada formulación y se colocaron en el plato de la prensa en una prensa hidráulica de platos calientes (*Modelo LP20, Labtech Engineering, Tailandia*), sobre lámina de teflón. El proceso conlleva 5 min de precalentamiento a 175 °C, 4 min de calentamiento a 175 °C con una presión alrededor de 100 bares y un enfriamiento de 3 min hasta alcanzar los 70 °C. Los films obtenidos se acondicionaron en un desecador con pentóxido de fósforo (P₂O₅) o con disolución sobresaturada de Mg(NO₃)₂ (Humedad relativa del 53%) dependiendo de las diferentes caracterizaciones a ser realizadas.

3.3. Caracterización de los films

3.3.1. Propiedades estructurales

La microestructura de los films fue evaluada mediante espectroscopía electrónica de barrido de alta resolución (FESEM). Se utilizó un microscópico electrónico de barrido de emisión de campo (ULTRATM 55, Zeiss, Oxford Instruments, Oxford, Reino Unido) en el que se analizaron las secciones transversales crio-fracturadas de las películas, recubiertas previamente con platino. Se utilizó una tensión de aceleración de 2,0 kV.

3.3.2. Comportamiento térmico

El comportamiento térmico de los films se ha analizado mediante el análisis termogravimétrico (TGA) y la colorimetría diferencial de barrido (DSC).

El equipo TGA StareSystem (*Mettler Toledo, Suiza*) se utilizó para realizar el análisis termogravimétrico. Las muestras (3-5 mg) se introdujeron en un crisol de alúmina. A lo largo del análisis, se realizó un barrido de temperatura desde 25 °C hasta 600 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, con flujo de N₂ (10mL/min). Para cada muestra, por duplicado, se determinó la temperatura de inicio (T_0) y la temperatura de máxima tasa de degradación (T_p).

Los cambios de fase de las muestras se analizaron con un calorímetro diferencial de barrido (*Stare System, Mettler- Toledo, Suiza*), operando bajo una atmósfera de nitrógeno (10mL/min). Las muestras pesadas (5-7mg) se introdujeron en cápsulas de aluminio y se procedió al barrido de temperatura desde -40 °C a 200 °C, a 10 °C/min. El barrido conlleva un calentamiento de -40 °C a 200 °C, 1 min a 200 °C, posterior enfriamiento hasta -40 °C, 2 min a -40 °C y luego se procedió al segundo barrido de calentamiento hasta 200 °C.

3.3.3. Propiedades mecánicas

El ensayo se realizó mediante el método estándar D882-09 (ASTM, 2012). Los films se cortaron rectangularmente, con unas dimensiones de 2,5 x 10 cm, y se midió su grosor con un micrómetro electrónico digital (precisión $\pm 0,001$ mm). El análisis de tracción se realizó con el equipo (*Universal Testing Machine, TA.XTplus model, Stable Micro System, Haslemore, Inglaterra*), en el que los films se fijaron en las pinzas con una separación inicial de 50 mm, a una velocidad de deformación de 12, 5 mm/min. El análisis se realizó en al menos 10 réplicas para cada formulación.

A partir de los datos fuerza-distancia obtenidos se determinaron los valores de tensión (σ) y deformación de Henky (ϵ_H), mediante las ecuaciones (1) y (2). Asimismo, se determinó la tensión (TS) y el porcentaje de elongación en el punto de ruptura ($\epsilon\%$) y el módulo elástico (EM) a partir de la pendiente inicial de las curvas.

$$\sigma = \frac{F_t(L_0+L_t)}{A_0 \cdot L_0} \quad (1)$$

$$\varepsilon_H = Ln\left(\frac{L_0-L_t}{L_0}\right) \quad (2)$$

Donde:

F_t : fuerza a cada tiempo de extensión (N)

L_0, L_t : longitud inicial y a tiempo de extensión (m)

A_0 : área inicial (m²)

3.3.4. Propiedades de barrera

La permeabilidad al oxígeno (OP) se determinó siguiendo el método F1927-14; (ASTM, 2014), utilizando un equipo de medida de la tasa de transmisión de oxígeno (*Modelo 8101e, Systech Illinois, Thame, UK*). Las condiciones de medida fueron 25 °C, 53% HR y 50 cm² de área de exposición. Previamente al ensayo, se midieron los grosores de los films. Se midieron dos réplicas por formulación. La OP se calculó dividiendo la tasa de transmisión de oxígeno por el gradiente de presión parcial de oxígeno a ambos lados de la película y multiplicando por el espesor medio de la película.

La permeabilidad al vapor de agua se determinó de acuerdo con la norma E96/E96M-16 (ASTM, 2013), utilizando copas de permeabilidad (Payne, Elcometer SPRL, Hermelle/SD Argeneau, Bélgica) de 3,5 cm de diámetro. Se introdujeron 5 ml de agua destilada (100% HR) en la copa Payne para y se fijó el film a la superficie de la copa. Esta se introdujo en un desecador con una solución acuosa sobresaturada de Mg (NO₃)₂. De esta forma, se consiguió un gradiente de humedad relativa en el film 100-53 %. Con el fin de homogeneizar la atmósfera del desecador, evitando que se forme una capa límite, se colocó un ventilador encima de la copa Payne. Transcurrido un periodo de 16 h para lograr el régimen estacionario de transporte de masa, se tomaron medidas de la masa cada 1,5 h con una balanza analítica (precisión ±0,0001) durante 31h. Con los datos obtenidos (pérdida de peso vs. tiempo), se calculó la velocidad de transmisión de vapor de agua (*WVTR*) mediante la ecuación (3) y la permeabilidad al vapor de agua, utilizando la ecuación (4).

$$WVTR = \frac{X}{A} \quad (3)$$

$$WVP = \frac{WVTR \cdot L}{P_{w1} - P_{w2}} \quad (4)$$

Donde:

A: área del film (m²)

X: pendiente de la gráfica, variación masa frente a tiempo (g/h)

P_{w1} : presión parcial del vapor de agua bajo el film (kPa)

P_{w2} : presión parcial del vapor de agua sobre el film (kPa)

L: grosor del film (m)

3.3.5. Propiedades ópticas

Se determinaron las coordenadas de color en el espacio CIE- $L^*a^*b^*$, de las muestras, así como espectro de la transmitancia interna (T_i), con un espectrofotómetro (CM-5, Konica Minolta, 360-740 nm), con una ventana de 10 mm de diámetro. Para las coordenadas de color, a partir del espectro de reflectancia infinita (R_∞) de los films, se utilizó el iluminante D₆₅ y el observador 10°. Las propiedades se midieron en dos muestras de cada formulación.

Para ello, se midieron los espectros de reflexión sobre un fondo blanco (R) y en fondo negro (R_0), y también se midió el espectro de reflexión del fondo blanco (R_g). Los cálculos se realizaron de acuerdo con la teoría de Kubelka-Munk para la dispersión múltiple de la luz. A partir de estos datos, se calculó la reflectancia de una capa infinitamente gruesa (R_∞), utilizando las ecuaciones (5) a (7). La transmitancia interna (T_i) se determinó con la ecuación (8) y, por último, se calculó el tono (h_{ab}^*) y el croma (C_{ab}^*), con las ecuaciones (9) y (10).

$$a = \frac{1}{2} \left\{ R + \left(\frac{R_0 - R + R_g}{R_0 \cdot R_g} \right) \right\} \quad (5)$$

$$b = \sqrt{a^2 - 1} \quad (6)$$

$$R_\infty = a - b \quad (7)$$

$$T_i = \sqrt{(a - R_0)^2 - b^2} \quad (8)$$

$$h_{ab}^* = \arctg \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad (9)$$

$$C_{ab}^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (10)$$

3.4. Análisis estadístico

El tratamiento estadístico de los resultados se realizó mediante un Análisis de Varianza (ANOVA) utilizando el software Statgraphics Centurion XV (StatPoint, Inc), aplicando la prueba de Turkey ($p < 0.05$).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Microestructura de los films

A través de las micrográficas obtenidas por FESEM de sección transversal de los films, se puede observar su morfología interna (Figura 5). Los films de PHBV presentaron una estructura homogénea, sin partículas dispersas. No obstante, en los films con fibras de celulosa se observaron las fibras dispersas bien integradas en la matriz. Los films con catequina mostraron una matriz continua con la catequina homogéneamente incorporada y las fibras dispersas, al igual que en el PHBV. La homogénea distribución de la catequina puede atribuirse a su

relativamente baja temperatura de fusión (próxima a 170°C) ([Panaitescu et al., 2008](#)), que permite su fusión durante el mezclado con el polímero fundido a 170°C. Estudios anteriores han demostrado la buena integración de la catequina en la matriz del PHBV ([La Fuente et al., 2024](#)) así como otros compuestos fenólicos ([Hernández-García et al., 2022](#)).

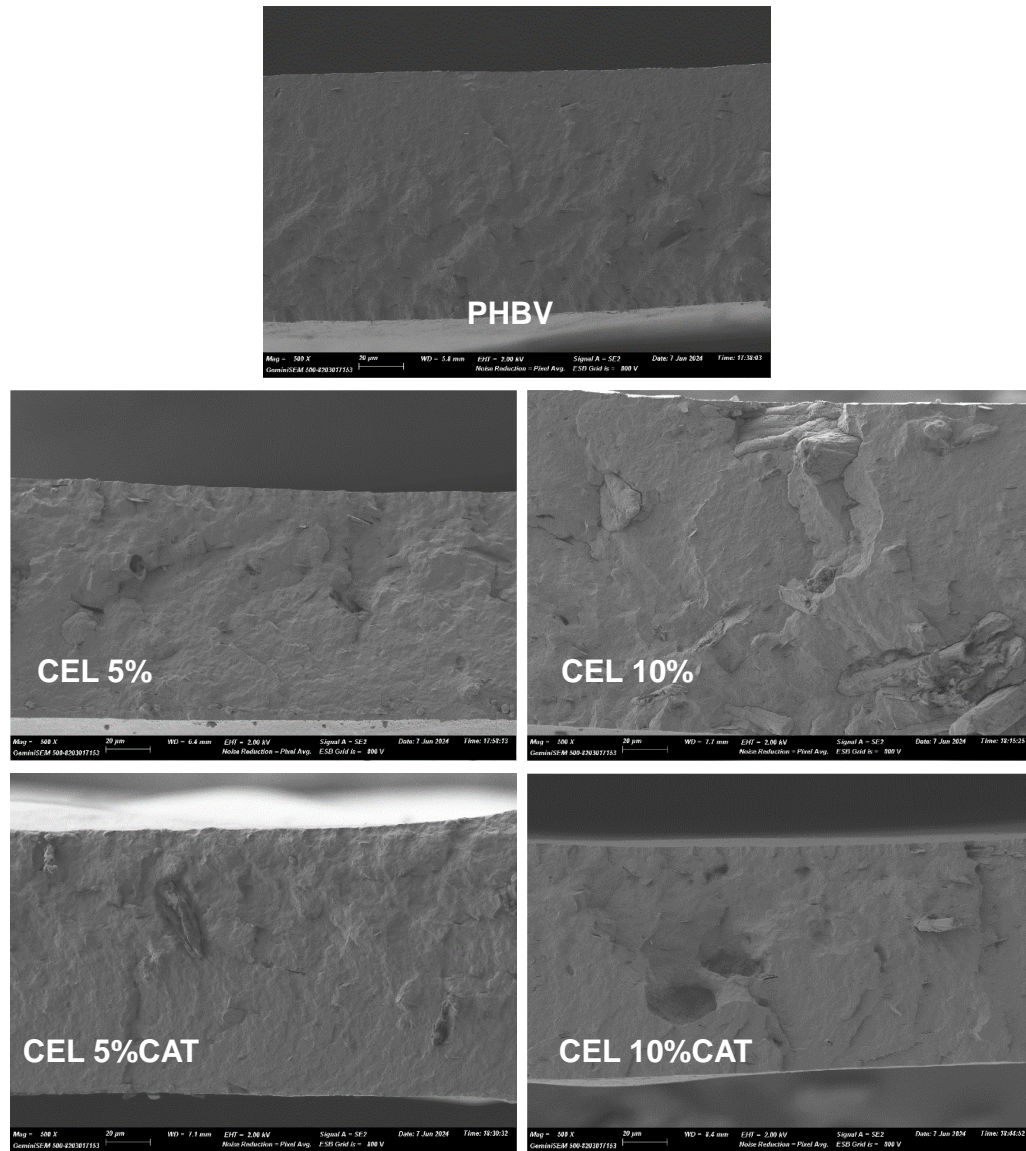


Figura 5. Micrografías FESEM de la sección transversal de los films de las distintas formulaciones (estructura molecular)

4.2. Comportamiento térmico

El comportamiento térmico de los films se analizó por DSC y TGA. En las Figuras 6A, 6B, 6C se observan los termogramas obtenidos en las etapas de calentamiento y enfriamiento de las muestras. En el primer barrido de calentamiento se reconoce la historia térmica del termoprocesado. Sin embargo, el segundo barrido refleja la cristalización del polímero en condiciones más controladas durante la etapa de enfriamiento. En ambos barridos de calentamiento se puede observar la temperatura de transición vítrea (T_g) de la fase amorfa del polímero, la cual se asocia a un cambio en el calor específico del material. Las temperaturas de

transición vítrea variaron entre 2 a 26 °C, en las distintas formulaciones. También se observa en los barridos de calentamiento el endotermo de fusión de la fase cristalina del polímero alrededor de 163-170 °C. En la Figura 6B, se observa el exotermo de cristalización del polímero, con la temperatura del pico menor que la de fusión, debido al subenfriamiento típico de los procesos de cristalización.

La Tabla 1 muestra los valores de la temperatura de transición vítrea en el punto medio de la transición (T_g), la temperatura y entalpía de fusión/cristalización y el grado de cristalinidad obtenidos en los diferentes barridos. La incorporación de catequina aumento considerablemente la temperatura de transición vítrea, como ya se había reportado en otros estudios ([La Fuente et al., 2024](#); [Bonnenfant et al., 2022](#)). Mientras que la incorporación de fibras de celulosa, disminuyo la T_g ligeramente. Por lo tanto, la catequina y las fibras de celulosa interactúan de manera diferente debido a su estructura molecular. La catequina promovió el entrecruzamiento de las cadenas con el polímero, debido a la distribución espacial de los OH en la molécula que pueden facilitar su unión a diferentes cadenas del polímero. Estas uniones limitan la movilidad molecular y como consecuencia, aumenta la T_g . Por el contrario, las fibras de celulosa parecen generar uniones más débiles en la fase amorfa del polímero, aumentando la movilidad molecular y disminuyendo su T_g . En el PHBV sin fibras y 5 % de catequina la T_g reportada en estudios previos fue 29,2 °C ([La Fuente et al., 2024](#)), en el mismo rango que los valores determinados con 5 y 10 % de fibras.

Por otro lado, la temperatura de fusión (T_m) disminuyó levemente con la incorporación de catequina, mientras que la incorporación de celulosa no afectó significativamente a la temperatura de fusión. Respecto a las entalpías de fusión, no hubo diferencias significativas, pero se observa una tendencia a disminuir con la incorporación de catequina. Así pues, la catequina interfiere en la cristalización del polímero promoviendo la formación de cristales de menor tamaño y en menor proporción, tal como se ha observado en estudios previos ([La Fuente et al., 2024](#)).

La temperatura de cristalización (T_c) aumento muy ligeramente con la incorporación de celulosa, sin diferencias significativas. En cambio, la catequina la disminuyó considerablemente. Esto refleja un mayor subenfriamiento del polímero, con una cristalización más limitada, coherentemente con la interferencia descrita. El grado de cristalinidad fue determinado considerando ΔH_m 132 J/g para PHB completamente cristalino ([Moll & Chiralt, 2023](#)). Este se modificó coherentemente con los valores de entalpía, tomando valores bajos en ellos films con catequina, en comparación con las muestras correspondientes con solo fibras.

Tabla 1. Valores de las temperaturas de transición vítrea (T_g), temperaturas de fusión/ cristalización (T_p), entalpía de fusión/ cristalización (ΔH) y grado de cristalinidad (XC) obtenidos en los diferentes barridos para las muestras de films de PHBV

Formulación	1º Barrido de calentamiento				1º Barrido de enfriamiento		2º Barrido de calentamiento			
	T_g (°C)	T_p (°C)	ΔH_m (J/g polímero)	XC (%)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g polímero)	T_g (°C)	T_p (°C)	ΔH_m (J/g polímero)	XC (%)
PHBV	6,2 ± 0,2 ^C	172,0 ± 0,2 ^A	86,0 ± 2,9 ^A	65,0 ± 2,0 ^A	121,0 ± 0,0 ^A	89,0 ± 10 ^A	6,0 ± 0,5 ^C	170,0 ± 0,2 ^A	94 ± 3 ^A	71 ± 3 ^A
CEL 5%	5,4 ± 0,1 ^C	170,0 ± 1,0 ^A	91,5 ± 0,4 ^A	69,0 ± 0,3 ^A	122,0 ± 1,0 ^A	92,0 ± 0,4 ^A	2,0 ± 0,0 ^D	169,0 ± 1,0 ^A	99 ± 2 ^A	75 ± 1 ^A
CEL 10%	5,0 ± 0,6 ^C	170,0 ± 2,0 ^A	93,3 ± 3,6 ^A	71,0 ± 3,0 ^A	122,0 ± 1,0 ^A	92,0 ± 1,0 ^A	4,0 ± 0,5 ^{CD}	170,0 ± 2,0 ^A	90 ± 13 ^A	68 ± 10 ^A
CEL 5% CAT	22,0 ± 1,0 ^B	164,2 ± 0,7 ^B	85,6 ± 1,4 ^A	65,0 ± 1,0 ^A	112,0 ± 0,3 ^C	83,0 ± 4,0 ^A	16,0 ± 2,0 ^B	164,0 ± 0,2 ^B	93 ± 3 ^A	71 ± 2 ^A
CEL 10% CAT	26,0 ± 1,0 ^A	166,0 ± 0,4 ^B	87,7 ± 2,8 ^A	67,0 ± 2,0 ^A	113,0 ± 0,2 ^B	86,0 ± 5,0 ^A	22,4 ± 1,0 ^A	165,0 ± 1,0 ^B	96 ± 4 ^A	73 ± 3 ^A

Nota: Distintos superíndices (ABCD) en una misma columna señalan diferencias significativas ($p < 0,05$) entre las formulaciones.

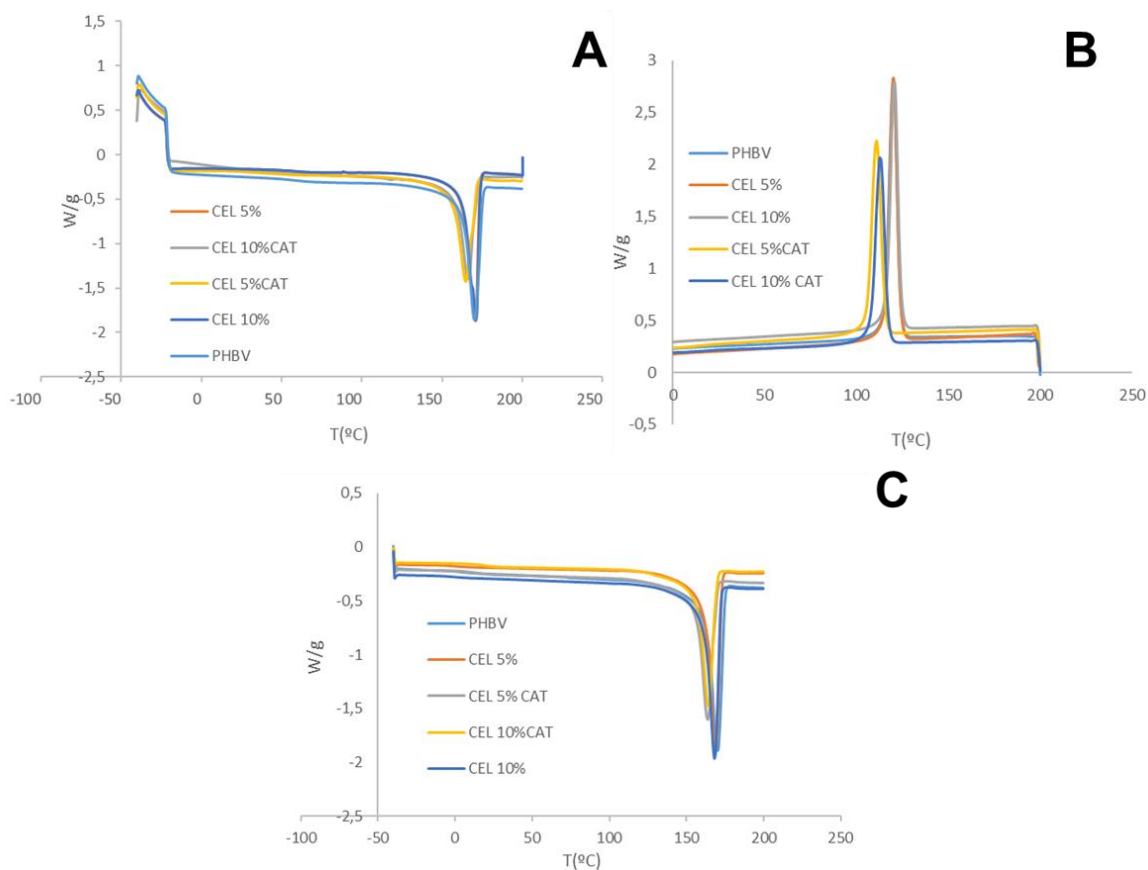


Figura 6. Termogramas de los films de PHBV con las diferentes formulaciones obtenidos del primer barrido de calentamiento (A), enfriamiento (B) y segundo barrido de calentamiento (C).

La Figura 7A muestra las curvas de termo degradación del film de PHBV y la Figura 7B la de la catequina y fibras puros para entender mejor su efecto en la curva de degradación de los films. Ambos componentes presentaron mayor estabilidad térmica (mayor temperatura de degradación) que el PHBV y, por tanto, se habrán mantenido inalterados durante el procesado de los films a 170 °C.

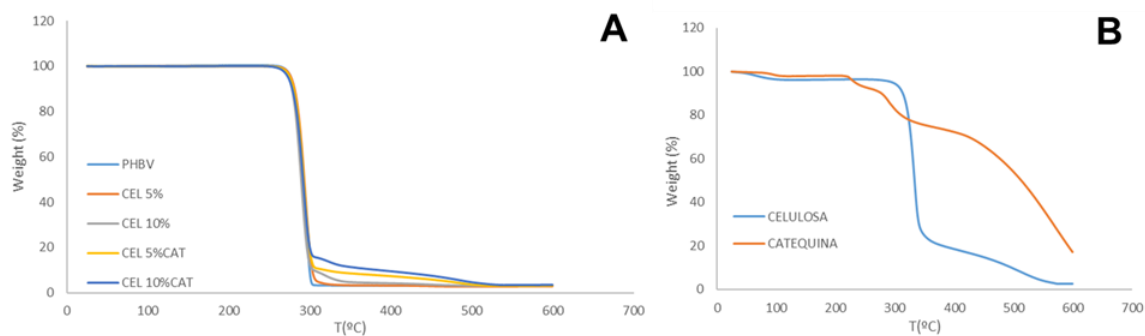


Figura 7. Curvas TGA de las diferentes formulaciones (A) y los compuestos puros (B).

En la Tabla 2, se dan los valores de la temperatura de inicio (T_o), la temperatura de velocidad máxima de degradación (T_p) y la temperatura final de degradación (T_e) de los diferentes films. La catequina y la celulosa no provocaron cambios significativos en la degradación del polímero, debido a su estabilidad térmica y su relativamente baja proporción másica en el film. Sólo se observa un ligero incremento en el residuo másico a $T < 500$ °C, tras la degradación del PHBV,

correspondiente a la degradación residual de la celulosa y catequina presentes que tienen un intervalo de degradación más amplio que el PHBV, como se observa en el Figura 7B. El comportamiento observado indica que la catequina y la celulosa y el PHBV degradan de forma independiente.

Tabla 2. Valores de las temperaturas de inicio (T_o), máxima velocidad de degradación (T_p) y final de degradación (T_e) de las diferentes formulaciones

Formulación	T_o (°C)	T_p (°C)	T_e (°C)
PHBV	276 ± 1^A	294 ± 1^A	307 ± 1^A
CEL5%	276 ± 0^A	294 ± 1^A	309 ± 1^A
CEL10%	276 ± 2^A	292 ± 3^A	307 ± 3^A
CEL5%CAT	273 ± 2^A	292 ± 1^A	307 ± 1^A
CEL10%CAT	274 ± 1^A	292 ± 1^A	307 ± 1^A

Nota: Distintos superíndices (ABCD) en una misma columna señalan diferencias significativas ($p < 0,05$) entre las formulaciones.

4.3. Propiedades mecánicas

En la Figura 8 se observa la curva de tensión-deformación de las distintas formulaciones de PHBV, reflejando el efecto de la adición de los compuestos en las propiedades mecánicas de los films. El comportamiento mecánico del PHBV fue similar al observado en otros estudios previos ([Arcos-Hernández et al., 2013](#)), siendo frágil y rígido. Tanto la catequina como la celulosa provocaron ligeros cambios en el módulo de Young, representado por la pendiente inicial de la curva. La celulosa disminuyó la elongación de los films en la rotura, mientras que la catequina la aumento. Asimismo, la celulosa disminuyó la tensión de fractura y la catequina la aumento ligeramente, llevándola al nivel del PHBV puro cuando los films contienen 5 % de fibras. La adición de celulosa redujo las fuerzas intercadena, lo que disminuyó la fuerza de cohesión de la matriz polimérica y su resistencia y elongación en la fractura. No obstante, el entrecruzamiento de las cadenas provocado por la catequina modificó el efecto global de las fibras.

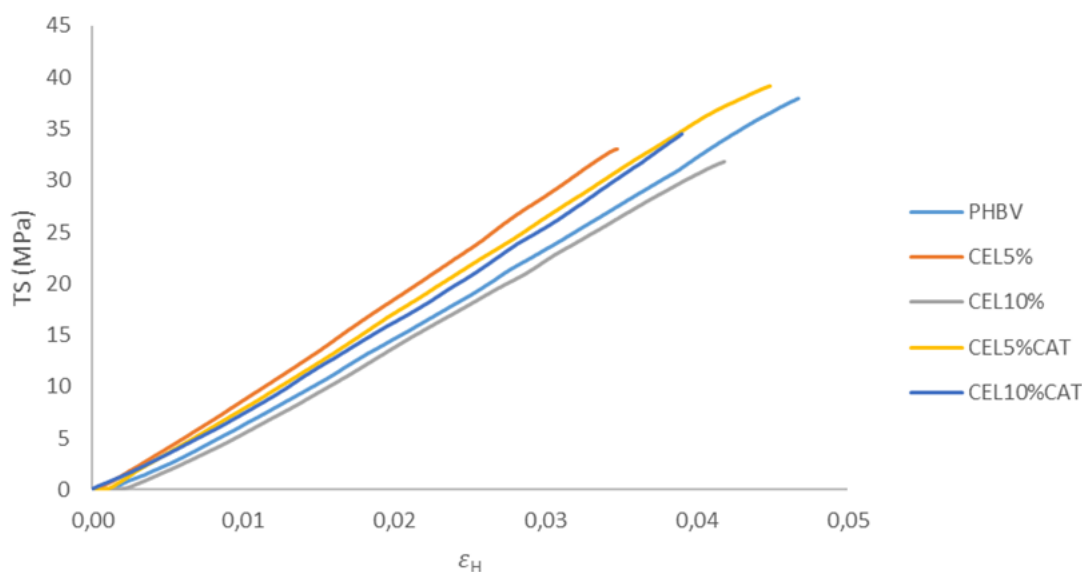


Figura 8. Curvas de tensión vs. deformación de Henky de las distintas formulaciones

En la Tabla 3 se muestran los valores de los parámetros mecánicos: tensión de fractura (*TS*), módulo de elasticidad de Young (*EM*) y porcentaje de elongación en el punto de ruptura, junto con el grosor de los films. El grosor de los films no estuvo afectado por la incorporación de la celulosa y la catequina y tuvieron un valor promedio de 140 μm . Las fibras redujeron la resistencia a la fractura y la extensibilidad de los films, de forma similar en ambas proporciones, pero la incorporación de catequina mitigó este efecto. No obstante, no hubo diferencias significativas en el módulo de elasticidad de las diferentes muestras. El escaso efecto de refuerzo observado para las fibras en los films de PHBV puede atribuirse a su naturaleza hidrofílica y su falta de adhesión interfacial en la matriz, o también a la hidrólisis parcial del polímero debido a la liberación del agua ligada de las fibras durante el termoprocesado.

Tabla 3. Parámetros mecánicos, Tensión de fractura (*TS*), el módulo de elasticidad de Young (*EM*), porcentaje de elongación en el punto de rotura (ϵ %) y el grosor de las distintas formulaciones de films de PHBV)

Formulaciones	TS(MPa)	ϵ (%)	EM(MPa)	Grosor (mm)
PHBV	38 \pm 3 ^A	4,5 \pm 0,4 ^{AB}	894 \pm 42 ^A	0,14 \pm 0,01 ^A
CEL 5%	32 \pm 2 ^{CD}	3,8 \pm 0,2 ^C	889 \pm 56 ^A	0,13 \pm 0,01 ^A
CEL 10%	31 \pm 3 ^D	3,8 \pm 0,4 ^C	868 \pm 54 ^A	0,14 \pm 0,01 ^A
CEL5%CAT	38 \pm 3 ^{AB}	4,7 \pm 0,3 ^A	852 \pm 66 ^A	0,14 \pm 0,01 ^A
CEL10%CAT	35 \pm 2 ^{BC}	4,2 \pm 0,2 ^B	886 \pm 59 ^A	0,14 \pm 0,01 ^A

Nota: Distintos superíndices (ABCD) en una misma columna señalan diferencias significativas ($p < 0,05$) entre formulaciones.

4.4. Propiedades de barrera

En la Tabla 4 se observan los resultados de la permeabilidad al vapor de agua (*WVP*) y la permeabilidad al oxígeno (*OP*) de las distintas formulaciones. Los valores de *WVP* del PHBV fueron similares a los reportados por [Jahangiri et al. \(2024\)](#). La permeabilidad al vapor de agua aumento significativamente con la incorporación de las fibras y catequina. Ambos compuestos tienen una mayor afinidad por las moléculas de agua lo que promueve su solubilidad en la matriz ([Arora & Padua, 2010](#)) y, por tanto, su velocidad de transporte. El efecto fue más pronunciado con la adición de 10 % de celulosa mientras que la incorporación de catequina no modificó significativamente el efecto provocado por la celulosa a cada concentración, a pesar de su efecto entre-cruzante que limita la movilidad molecular y la difusión.

La adición de celulosa aumento significativamente la permeabilidad al oxígeno de los films, a pesar de su carácter hidrofílico y menor solubilidad del oxígeno y la limitación teórica de la difusión por el incremento del factor de tortuosidad al transporte. En cambio, la adición de catequina redujo la permeabilidad de los films con celulosa. Esto puede atribuirse a su efecto antioxidante, actuando como secuestrante del oxígeno. El efecto negativo de las fibras sobre la *OP* podría estar relacionado con la falta de adhesión interfacial entre las fibras y el polímero que podría generar caminos preferentes en el film para el paso de las moléculas de gas, potenciando la *OP*. La incorporación de catequina podría mejorar esta adhesión a través de la formación de enlaces de hidrógeno entre las fibras y la catequina, disminuyendo la distancia de la separación entre las fibras y polímero.

Tabla 4. Valores promedio y desviaciones estándar de la permeabilidad al vapor de agua (WVP) y de la permeabilidad al oxígeno (OP) de todas las formulaciones.

Formulación	WVP (g mm/k Pa h m ²)	OP x 10 ¹² (cm ³ /m s Pa)
PHBV	3,2 ± 0,7 ^C	0,11 ± 0,01 ^D
CEL5%	3,7 ± 0,3 ^{BC}	3,90 ± 2,22 ^B
CEL10%	5,3 ± 1,0 ^A	4,93 ± 2,43 ^A
CEL5%CAT	4,8 ± 0,2 ^{AB}	0,51 ± 0,03 ^C
CEL10%CAT	5,0 ± 1,0 ^{AB}	0,73 ± 0,10 ^C

Nota: Distintos superíndices (ABCD) en una misma columna señalan diferencias significativas ($p < 0,05$) entre formulaciones.

4.5. Color y transparencia de los films

Los films de PHBV reflejaron ligeros cambios en su coloración debido a la introducción de los compuestos, como se puede observar en la Figura 9 en la que se muestran las imágenes de los diferentes films. A su vez, estos cambios se reflejaron en las coordenadas de color de los films (L^* , h_{ab}^* , C_{ab}^*), mostradas en la Tabla 5.

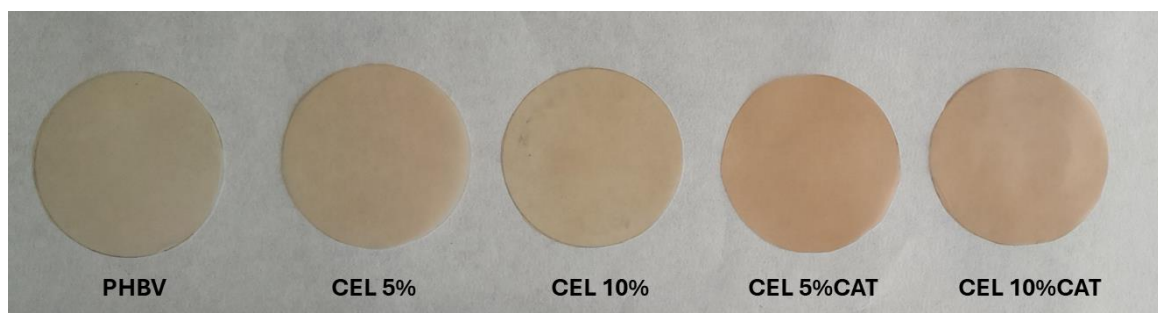


Figura 9. Aspecto visual de los films sobre un fondo blanco

Los films de PHBV presentaron mayor luminosidad, seguido de las formulaciones con celulosa al 10%, celulosa al 5%, celulosa al 10% con catequina y celulosa al 5% con catequina. En relación con la saturación de color (C_{ab}^*) presentaron mayor valor las formulaciones con celulosa al 10% y la menor fue para el PHBV puro. El tono (h_{ab}^*) disminuyó en las formulaciones compuestas con catequina virando hacia tonos más anaranjados, debido al color natural de este compuesto.

Tabla 5. Valores promedio y desviaciones estándar de la luminosidad (L^*), croma (C_{ab}^*) y tono (h_{ab}^*) de las formulaciones

Formulación	L^*	h_{ab}^*	C_{ab}^*
PHBV	72,4 ± 0,2 ^A	78,9 ± 0,1 ^A	20,0 ± 0,2 ^C
CEL 5%	71,2 ± 0,2 ^B	76,7 ± 0,1 ^C	21,7 ± 0,2 ^B
CEL 10%	72,4 ± 0,1 ^A	77,6 ± 0,0 ^B	22,7 ± 0,1 ^A
CEL5%CAT	61,6 ± 0,1 ^D	63,7 ± 0,0 ^E	21,8 ± 0,1 ^B
CEL10%CAT	62,9 ± 0,1 ^C	65,2 ± 0,1 ^D	22,7 ± 0,0 ^A

Nota: Distintos superíndices (ABCD) en una misma columna señalan diferencias significativas ($p < 0,05$) entre formulaciones.

En la Figura 10 se dan los espectros de transmitancia interna de las formulaciones, que permite cuantificar su nivel de opacidad. Se observa un incremento de opacidad (menores valores de T_i) con la incorporación de las fibras de celulosa en ambas proporciones y catequina, especialmente a longitudes de onda bajas donde absorbe predominantemente este compuesto. Este efecto es promovido por la mayor dispersión de luz provocada por las fibras dispersas en la matriz. No

obstante, la presencia de compuestos con capacidad de absorción selectiva, como la catequina, potencian también el efecto de bloqueo de la luz. Este es importante para prevenir las reacciones de foto-oxidación y puede contribuir a la conservación de los productos envasados sensibles a la oxidación.

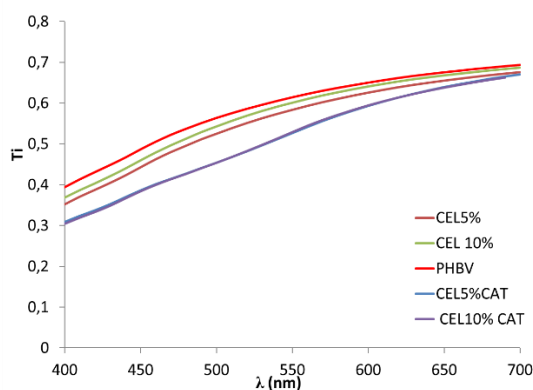


Figura 10: Espectro de transmitancia interna (T_i) de los diferentes films de PHBV

5. CONCLUSIÓN

La incorporación de catequina, con actividad antioxidante y antimicrobiana, y celulosa como material de refuerzo modificó las propiedades de los films de PHBV debido a sus interacciones con las cadenas poliméricas. Todos los componentes se integraron bien en la matriz del PHBV, dando lugar a una fase continua de polímero con o sin catequina y fibras de fibras celulósicas dispersas en la matriz. La catequina provocó un descenso en la temperatura de fusión y un menor grado de cristalización del polímero, mientras que las fibras de celulosa no afectaron a estos parámetros. Asimismo, la catequina aumento la temperatura de transición vítrea de la fase amorfa del polímero de forma similar a lo que ocurre en los films sin fibras. Esto se reflejó en el comportamiento mecánico donde la celulosa disminuyó la extensibilidad y la tensión de fractura de los films, pero esto se mitigó con la incorporación de la catequina.

La celulosa aumentó notablemente la permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno de los films de PHBV. La incorporación adicional de catequina no afectó significativamente a la permeabilidad al vapor de agua, pero disminuyó de forma notable la permeabilidad al oxígeno debido a su capacidad antioxidante o a la mejora de la adhesión interfacial fibra-polímero.

La catequina modificó el color de los films de PHBV con fibras hacia un tono anaranjado más oscuro y con mayor saturación del color y opacidad. Las fibras solas afectaron más levemente al color y opacidad de los films.

Por tanto, la incorporación de fibras con y sin catequina en la matriz del PHBV moduló las propiedades de los films y son necesarios estudios posteriores para dilucidar su potencial aplicación en el envasado de alimentos y su potencial para alargar su vida útil.

6. REFERENCIAS

Andresen, M., Johansson, L., Tanem, B. S., & Stenius, P. (2006). Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. *Cellulose*, 13(6), 665-677.

Arcos-Hernández, M. V., Laycock, B., Donose, B. C., Pratt, S., Halley, P., Al-Luaibi, S., Werker, A., & Lant, P. A. (2013). Physicochemical and mechanical properties of mixed culture polyhydroxyalkanoate (PHBV). *European Polymer Journal/European Polymer Journal*, 49(4), 904-913.

Arora, A., & Padua, G. (2010). Review: Nanocomposites in Food Packaging. *Journal Of Food Science*, 75(1).

ASTM D882-12; Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. ASTM: West Conshohocken, PA, USA, 2012; pp. 1–11.

ASTM E96/E96M; Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. ASTM: West Conshohocken, PA, USA, 2013; vol. i, pp. 1–10. <https://doi.org/10.1520/E0096>.

ASTM F1927-14. Standard Test Method for Determination of Oxygen Gas Transmission Rate, Permeability and Permeance at Controlled Relative Humidity Through Barrier Materials Using a Coulometric Detector 1. ASTM: West Conshohocken, PA, USA. <https://doi.org/10.1520/F1927-07>.

Bledzki, A. K., & Jaszkiwicz, A. (2010). Mechanical performance of biocomposites based on PLA and PHBV reinforced with natural fibres—A comparative study to PP. *Composites science and technology*, 70(12), 1687-1696.

Bonnenfant, C., Gontard, N., & Aouf, C. (2022). Biobased and biodegradable polymers in a circular economy context: Understanding quercetin and gallic acid impacts on PHBV thermal properties. *Polymer Degradation and Stability*, 201, 109975.

Fazita, M. R. N., Jayaraman, K., Bhattacharyya, D., Haafiz, M. K. M., Saurabh, C. K., Hussin, M. H., & S, A. K. H. P. (2016). Green Composites Made of Bamboo Fabric and Poly (Lactic) Acid for Packaging Applications—A Review. *Materials*, 9(6), 435.

Ferreira, B. M. P., Zavaglia, C. A. C., & Duek, E. A. R. (2002). Films of PLLA/PHBV: Thermal, morphological, and mechanical characterization. *Journal Of Applied Polymer Science*, 86(11), 2898-2906.

Frącz, W., & Janowski, G. (2018). Selected properties of biocomposites on the basis of PHBV with cellulose fillers. *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej. Mechanika*, (4), 441-452.

Hernández-García, E., Vargas, M., & Chiralt, A. (2022). Effect of active phenolic acids on properties of PLA-PHBV blend films. *Food Packaging and Shelf Life*, 33, 100894.

Jahangiri, F., Mohanty, A. K., Pal, A. K., Shankar, S., Rodriguez-Uribe, A., Clemmer, R., Gregori, S., & Misra, M. (2024). PHBV coating on biodegradable

plastic sheet: Effect of coating on morphological, mechanical and barrier properties. *Progress In Organic Coatings*, 189, 108270.

Kale, G., Auras, R., & Singh, S. P. (2006). Degradation of Commercial Biodegradable Packages under Real Composting and Ambient Exposure Conditions. *Journal Of Polymers and the Environment*, 14(3), 317-334.

Kan, M., & Miller, S. A. (2022). Environmental impacts of plastic packaging of food products. *Resources, Conservation and Recycling*, 180, 106156.

Kaniuk, Ł., & Stachewicz, U. (2021). Development and Advantages of Biodegradable PHA Polymers Based on Electrospun PHBV Fibers for Tissue Engineering and Other Biomedical Applications. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 7(12), 5339-5362.

Kumar, G. M., Irshad, A., Raghunath, B. V., & Rajarajan, G. (2016). Waste Management in Food Packaging Industry. En *Environmental science and engineering* (pp. 265-277).

La Fuente Arias, C. I., González-Martínez, C., & Chiralt, A. (2024). Active Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) Films Containing Phenolic Compounds with Different Molecular Structures. *Polymers*, 16(11), 1574.

Mazur, K., & Kuciel, S. (2019). Mechanical and hydrothermal aging behaviour of polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) composites reinforced by natural fibres. *Molecules*, 24(19), 3538.

Moll, E., & Chiralt, A. (2023). Polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate (PHBV) with Phenolic Acids for Active Food Packaging. *Polymers*, 15(21), 4222.

Musial, C., Kuban-Jankowska, A., & Gorska-Ponikowska, M. (2020). Beneficial Properties of Green Tea Catechins. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(5), 1744.

Ncube, L. K., Ude, A. U., Ogunmuyiwa, E. N., Zulkifli, R., & Beas, I. N. (2021). An Overview of Plastic Waste Generation and Management in Food Packaging Industries. *Recycling*, 6(1), 12.

Nechwatal, A., Mieck, K., & Reußmann, T. (2003). Developments in the characterization of natural fibre properties and in the use of natural fibres for composites. *Composites Science And Technology*, 63(9), 1273-1279.

Panaitescu, D. M., Vuluga, D. M., Paven, H., Iorga, M. D., Ghiurea, M., Matasaru, I., & Nechita, P. (2008). Properties of Polymer Composites with Cellulose Microfibrils. *Molecular Crystals And Liquid Crystals*, 484(1).

Plastics Europe. (2023, 19 Octubre). *Plastics – the fast Facts 2023 • Plastics Europe*.

Pulikkalparambil, H., Varghese, S. A., Chonhenchob, V., Nampitch, T., Jarupan, L., & Harnkarnsujarit, N. (2023). Recent Advances in Natural Fibre-Based Materials for Food Packaging Applications. *Polymers*, 15(6), 1393.

Rivera, C., Contreras, F., Ariza, W., Bonilla, S., & Cruz, A. (2019). Los empaques biodegradables, una respuesta a la consciencia ambiental de los consumidores. *Realidad Empresarial*, 7, 2-8.

Rivera-Briso, A. L., & Serrano-Aroca, Á. (2018). Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate): Enhancement strategies for advanced applications. *Polymers*, 10(7), 732.

Sanchez-Safont, E. L., Cabedo, L., & Gamez-Perez, J. (2021). Cellulose-Reinforced Biocomposites Based on PHB and PHBV for Food Packaging Applications. *Sustainable Food Packaging Technology*, 225-261.

Shaikh, S., Yaqoob, M., & Aggarwal, P. (2021). An overview of biodegradable packaging in food industry. *Current Research In Food Science*, 4, 503-520.

Sydow, Z., & Bieńczyk, K. (2018). The overview on the use of natural fibers reinforced composites for food packaging. *Journal Of Natural Fibers*, 16(8), 1189-1200.

Tan, J., Tiwari, S. K., & Ramakrishna, S. (2021). Single-Use Plastics in the Food Services Industry: Can It Be Sustainable? *Materials Circular Economy*, 3(1).

Wu, J.; Wang, P.; Chen, S.C. (2010) Antioxidant and antimicrobial effectiveness of catechin-impregnated PVA–starch film on red meat. *J. Food Qual*, 33, 780–801.

Yildirim, S., Röcker, B., Pettersen, M. K., Nilsen-Nygaard, J., Ayhan, Z., Rutkaite, R., ... Coma, V. (2017). Active Packaging Applications for Food. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 17(1), 165–199.