



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

Influencia de compuestos fenólicos antioxidantes y
antimicrobianos en las propiedades de films de PHBV

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ciencia y Tecnología de los Alimentos

AUTOR/A: Salgado Lorente, Cynthia

Tutor/a: Chiralt Boix, M^a Amparo

Director/a Experimental: LA FUENTE ARIAS, CARLA IVONNE

CURSO ACADÉMICO: 2022/2023



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

**Influencia de compuestos fenólicos antioxidantes y
antimicrobianos en las propiedades de films de PHBV**

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ciencia y Tecnología de los Alimentos

Autora: Cynthia Salgado Lorente

Tutora: M.^a Amparo Chiralt Boix

Directora Experimental: Carla Ivonne La Fuente Arias

CURSO ACADÉMICO: 2022/2023

INFLUENCIA DE COMPUESTOS FENÓLICOS ANTIOXIDANTES Y ANTIMICROBIANOS EN LAS PROPIEDADES DE FILMS DE PHBV

RESUMEN

Se han obtenido films biodegradables de PHBV, con incorporación (5% en el film) de ácido ferúlico, vainillina y catequina, con propiedades antioxidantes y antimicrobianas, mediante mezclado en fundido y moldeo por compresión. Los films se han caracterizado en su comportamiento térmico por calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría para conocer el efecto de los fenoles sobre las propiedades del polímero. Se han caracterizado también sus propiedades mecánicas, de barrera al vapor de agua y al oxígeno y sus propiedades ópticas (color y transparencia). Los resultados indicaron que los compuestos fenólicos interfieren en la cristalización del PHBV, formando cristales de menor tamaño, con punto de fusión más bajo, y con menor cristalinidad global. La estabilidad térmica del material se vio poco afectada por la incorporación de los fenoles. La catequina y el ácido ferúlico tuvieron un efecto antiplastificante en el polímero (aumento la temperatura de transición vítrea: Tg), potenciando la rigidez de los films y su capacidad de barrera al vapor de agua y al oxígeno y reduciendo su extensibilidad. La vainillina, por el contrario, tuvo un efecto plastificante en el polímero (descenso de la Tg), disminuyendo su rigidez y resistencia a la fractura y aumentando su permeabilidad al vapor de agua. Todos los films de PHBV mejoraron en su capacidad de barrera al oxígeno por el efecto secuestrante de los compuestos antioxidantes. Son necesarios más estudios para verificar las propiedades activas de los films para el envasado en alimentos.

Palabras clave: PHBV, compuestos fenólicos, envases biodegradables, catequina, ácido ferúlico, vainillina.

INFLUENCIA DE COMPOSTOS ANTIOXIDANTS I ANTIMICROBIANS EN LES PROPIETATS DE FILMS DE PHBV

RESUM

S'han obtingut films biodegradables de PHBV, amb incorporació (5% en el film) d'àcid ferúlic, vanil·lina i catequina amb propietats antioxidants i antimicrobianes, mitjançant barrejat en fos i emmotllament per compressió. Els films s'han caracteritzat en el seu comportament tèrmic per calorimetria diferencial d'escombrada i termogravimetria per conèixer l'efecte dels fenols sobre les propietats del polímer. S'ha caracteritzat també les propietats mecàniques i de barrera al vapor d'aigua i a l'oxigen y les propietats òptiques (color i transparència) . Els resultats indicaren que els compostos fenòlics interfereixen en la cristal·lització del PHBV, formant cristalls més petits, amb punt de fusió més baix, i una disminució de la cristal·linitat global. L'estabilitat tèrmica del material es va veure poc afectada per la incorporació dels fenols. La catequina i l'àcid ferúlic van tindre un efecte antiplastificant en el polímer (augment de la temperatura de transició vítria: Tg), potenciant la rigidesa dels films i la seua capacitat de barrera al vapor d'aigua i a l'oxigen i reduint la seua extensibilitat. La vanil·lina, per contra, va tindre un efecte plastificant en el polímer (descens de la Tg), disminuint la seua rigidesa i resistència a la fractura i augmentant la seua permeabilitat al vapor d'aigua. Tots els films de PHBV van millorar en la seua capacitat de barrera a l'oxigen per l'efecte segregant dels compostos antioxidants. Són necessaris més estudis per a verificar les propietats actives dels films per a l'envasament en aliments.

Paraules clau: PHVB, compostos fenòlics, envasos biodegradables, catequina, àcid ferúlic, vanil·lina.

INFLUENCE OF ANTIOXIDANT AND ANTIMICROBIAL PHENOLIC COMPOUNDS ON THE PROPERTIES OF PHBV FILMS

ABSTRACT

Biodegradable PHBV films, with incorporation (5%) of ferulic acid, vanillin and catechin with antioxidant and antimicrobial properties, have been obtained by melt blending and compression molding. The films have been characterized in their thermal behavior by differential scanning calorimetry and thermogravimetry to know the effect of phenols on the properties of the polymer. Mechanical and barrier properties to water vapour and oxygen as well as optical properties (colour and transparency) were also characterized in the films. The results indicate that phenolic compounds interfere with PHBV crystallization, forming smaller crystals with a lower melting point, although with little significant effect on overall crystallinity. The thermal stability of the material was little affected by the incorporation of phenols. Catechin and ferulic acid had an anti-plasticising effect on the polymer (increasing the glass transition temperature: T_g), enhancing the stiffness of the films and their barrier capacity to water vapour and oxygen and reducing their extensibility. Vanillin, on the other hand, had a plasticising effect on the polymer (decrease in T_g), decreasing its stiffness and resistance to fracture and increasing its permeability to water vapour. All PHBV films improved in their oxygen barrier capacity due to the scavenging effect of the antioxidant compounds. Further studies are needed to verify the active properties of the films for food packaging applications.

Keywords: PHVB, phenolic compounds, biodegradable packaging, catechin, ferulic acid, vanillin.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco en primer lugar a mis padres por su apoyo constante durante toda mi educación y especialmente durante estos últimos años.

Gracias a Amparo y a Carla por darme esta oportunidad, enseñarme y guiarme en todo momento y por el tiempo invertido en este trabajo.

Finalmente, agradezco mis amigos y a todas las personas importantes que he conocido durante esta etapa de mi vida.

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN.....	6
1.1.	PROBLEMÁTICA DE LOS PLÁSTICOS EN LA CONTAMINACIÓN AMBIENTAL Y LA NECESIDAD DEL ENVASADO DE ALIMENTOS.....	6
1.2.	ENVASES BIODEGRADABLES/COMPOSTABLES.....	7
1.3.	EL PHBV COMO POLÍMERO BIODEGRADABLE.....	8
1.4.	LOS COMPUESTOS FENÓLICOS Y SUS PROPIEDADES ANTIOXIDANTES Y ANTIMICROBIANAS.....	9
1.4.1.	ÁCIDO FERRÚLICO.....	9
1.4.2.	VAINILLINA.....	10
1.4.3.	CATEQUINA.....	11
2.	OBJETIVO.....	11
2.1.	OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE.....	11
2.1.1.	OBJETIVO NÚMERO 2: HAMBRE CERO.....	12
2.1.2.	OBJETIVO NÚMERO 9: INNOVACIÓN, INFRAESTRUCTURA E INDUSTRIA.....	12
2.1.3.	OBJETIVO NÚMERO 11: CIUDADES Y COMUNIDADES SOSTENIBLES.....	12
2.1.4.	OBJETIVOS NÚMERO 12: PRODUCCIÓN Y CONSUMO RESPONSABLES.....	12
2.1.5.	OBJETIVO NÚMERO 13: ACCIÓN POR EL CLIMA.....	12
3.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	12
3.1.	MATERIALES.....	12
3.2.	OBTENCIÓN DE LOS FILMS.....	12
3.3.	ANÁLISIS TÉRMICO.....	13
3.4.	PROPIEDADES MECÁNICAS.....	13
3.5.	COLORIMETRÍA.....	14
3.6.	PROPIEDADES DE BARRERA.....	14
3.6.1.	PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA (WVP).....	14
3.6.2.	PERMEABILIDAD AL OXIGENO.....	15
3.7.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	15
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	15
4.1.	COMPORTAMIENTO TÉRMICO.....	15
4.2.	PROPIEDADES MECÁNICAS.....	19
4.3.	ANÁLISIS DEL COLOR.....	21
4.4.	PROPIEDADES DE BARRERA.....	22
5.	CONCLUSIÓN.....	23
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	24

1. INTRODUCCIÓN

1.1. PROBLEMÁTICA DE LOS PLÁSTICOS EN LA CONTAMINACIÓN AMBIENTAL Y LA NECESIDAD DEL ENVASADO DE ALIMENTOS

La utilización de envases no biodegradables está generando gran inquietud respecto a la contaminación ambiental que supone su uso ([Muller, 2017](#)). El sector que genera una mayor cantidad de plástico sintético es el de envases alimentarios, debido a los hábitos de preparación y consumo de alimentos y la necesidad de su conservación ([Ncube et al., 2020](#)). A nivel mundial, la producción de plásticos ha aumentado de manera exponencial en los últimos años, alcanzando casi los 390,7 millones de toneladas, de las cuales 57,2 millones de toneladas pertenecen solo a Europa ([PLASTICSEUROPE, 2022](#)), como se muestra en la **Figura 1**, España es el cuatro país europeo con mayor demanda de plásticos.

Países con más de 3 Mt de demanda de plásticos (en %)

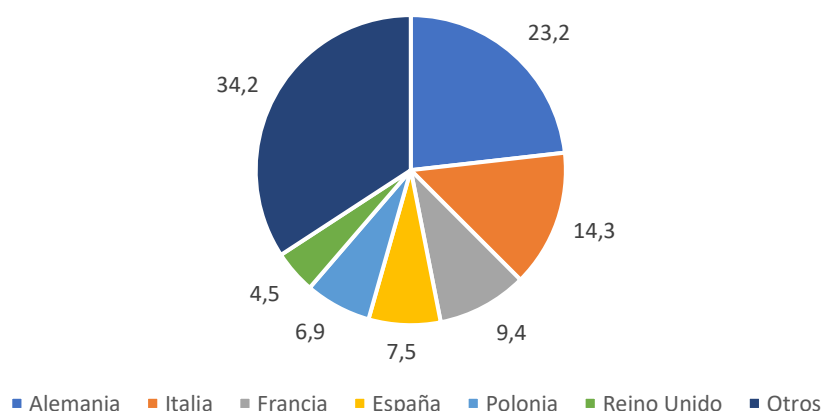


Figura 1. Distribución de la demanda de plásticos por países en Europa en 2021. Adaptado de PLASTICSEUROPE (2022).

El envasado de alimentos es necesario para mantener la seguridad alimentaria, alargar la vida útil de los alimentos y evitar su desperdicio y pérdida. A pesar de sus beneficios, la preocupación sobre el impacto ambiental de los envases de alimentos a lo largo de su ciclo de vida se mantiene ([Kan & Miller, 2022](#)). Debido a las grandes ventajas que ofrecen los envases de plástico (buenas propiedades mecánicas, termo-moldeado, termo-sellado, facilidad de impresión e integración en los procesos de producción) se ha globalizado su uso ([Marsh & Bugusu, 2007](#)). Según el Departamento de Economía de ING (2019) y como se observa en la **Figura 2**, se estima que alrededor del 40 % de los plásticos en Europa se destina al sector de envases ([Kan & Miller, 2022](#)).

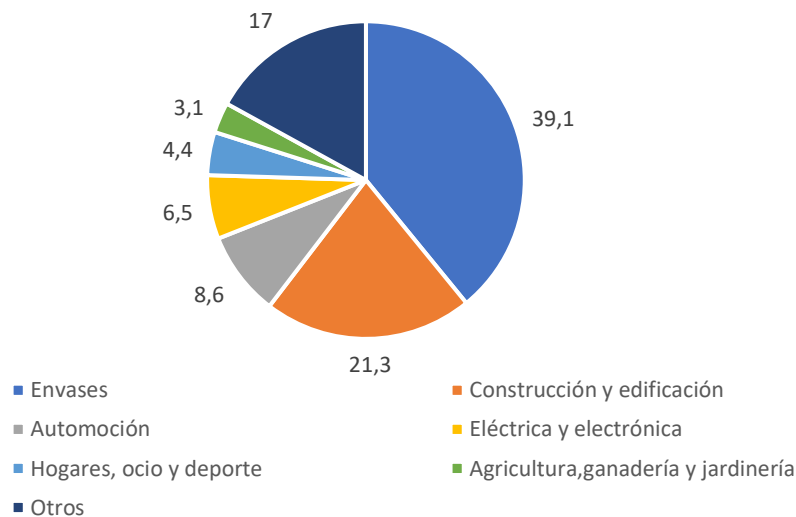


Figura 2. Distribución de la demanda de plásticos por sectores en Europa en 2021. Adaptado de PLASTICSEUROPE (2022).

Los plásticos son polímeros orgánicos de alto peso molecular que generalmente son sintetizados a partir de derivados del petróleo. El problema del uso de este material para el envasado es que producen una gran cantidad de residuos de descomposición lenta que acaba acumulándose en los ecosistemas terrestres ([Malathi et al., 2014](#)). Ante el gran impacto del plástico sobre el medio ambiente, la sensibilidad cada vez mayor de los ciudadanos y las nuevas normativas europeas respecto a este tema tienen como resultado, la creciente necesidad de utilizar materiales de envasado sostenibles y respetuosos con el medio ambiente con las propiedades físicas, mecánicas y de barrera deseadas para el envasado de alimentos ([Ncube et al., 2020](#)).

1.2. ENVASES BIODEGRADABLES/COMPOSTABLES

El uso de envases biodegradables o compostables puede reducir el impacto ambiental de los residuos, ya que estos se descomponen al final de su vida útil ([Guerreo et al., 2015](#)). Además, si estos envases contienen compuestos de origen natural, como aceites esenciales o compuestos fenólicos con propiedades antioxidantes y/o antimicrobianas, pueden alargar la vida útil de los alimentos y mejorar su seguridad alimentaria o su calidad, dando origen a los llamados envases activos ([Ahvenainen, 2003](#)).

El proceso de descomposición de los envases biodegradables o compostables inicia con la desintegración, dando lugar a polímeros fragmentados que después son biodegradados transformándose en CO₂ y agua ([Guerreo et al., 2015](#)). Esta degradación polimérica, se realiza tanto en condiciones anaeróbicas como aeróbicas, es causa de la actividad de distintos microorganismos capaces de descomponer en moléculas pequeñas que pueden ser utilizadas para su propio metabolismo. Sin embargo, la velocidad de degradación se ve influenciada por el tipo y estructura polimérica, así como por los aditivos utilizados en la fabricación ([Krzan et al., 2006](#)).

Los polímeros biodegradables para el envasado de alimentos se pueden dividir en tres grupos: 1) polímeros obtenidos de biomasa, entre los que se encuentran principalmente las proteínas y los polisacáridos (como el almidón, celulosa o quitosano).

2) polímeros sintéticos obtenidos a partir de monómeros procedentes de fuentes renovables (como el PLA), o del petróleo (como la PCL).

3) polímeros obtenidos a partir de procesos biotecnológicos (producidos por microorganismos), entre los que destacan los poli-hidroxicanoatos (PHAs) (como el PHB o el PHBV) [\(Cárdenas, 2020\)](#).

1.3. EL PHBV COMO POLÍMERO BIODEGRADABLE.

El poli(3-hidroxi-3-butirato-co-3-hidroxi-valerato) o abreviado como PHBV, es un poliéster alifático, no tóxico, 100% biodegradable, biocompatible con muchos tipos de células, caracterizado por su alto grado de cristalinidad, resistencia a la radiación ultravioleta y a cantidades aceptables de alcoholes, grasas y aceites [\(Rivera-Briso & Serrano-Aroca, 2018\)](#). Se origina por la inserción de unidades de 3-hidroxi-valerato (HV) al biopolímero PHB. No obstante, es un polímero rígido y bastante quebradizo. Su temperatura de fusión es de 153 °C, inferior a la del PHB, y puede disolverse con solventes clorados [\(Bugnicourt et al., 2014; Weng et al., 2010\)](#). Además, también tiene excelentes propiedades de barrera al oxígeno, estabilidad química, alta viscosidad en estado líquido, aspecto favorable en los procesos de extrusión y mejores propiedades mecánicas que el PHB [\(Malafaya et al., 2007\)](#). A pesar de algunas de las mejoras que ofrece el PHBV sobre el PHB, este polímero continúa exhibiendo alta fragilidad, baja resistencia al impacto, hidrofobia considerable y poca estabilidad térmica en comparación con los polímeros derivados del petróleo [\(Ha & Cho, 2002\)](#).

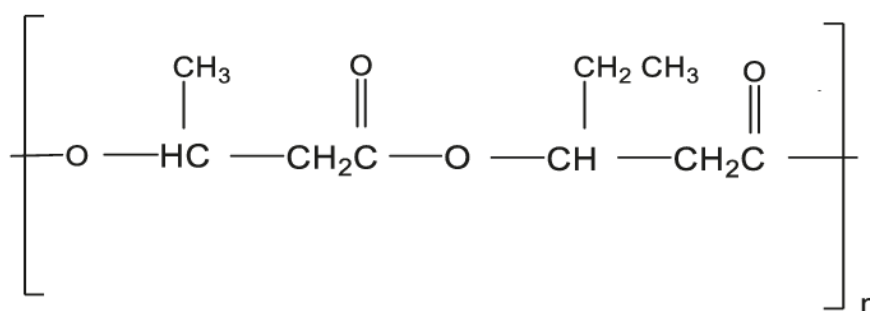


Figura 3. Estructura química del copolímero de poli(3-hidroxi-3-butirato-co-3-hidroxi-valerato).

Fuente: [Rivera-Briso & Serrano-Aroca, 2018](#).

La producción de films de PHBV y films de PHBV con compuestos fenólicos se ha estudiado con anterioridad en diferentes trabajos. [Requena et al. \(2017\)](#) desarrollaron películas de PHBV con compuestos activos (carvacol y eugenol) para estudiar la cinética de liberación del carvacol y el eugenol para aplicaciones de envasado de alimentos, además de predecir la actividad antimicrobiana de las películas. [Melendez-Rodríguez et al. \(2019\)](#) realizaron estudios sobre la actividad antimicrobiana de films de PHBV con un soporte mesoporoso de sílice y aceite esencial con eugenol. [Hernández-García et al. \(2022a\)](#) estudiaron la biodegradación de películas de mezcla PLA-PHBV y el efecto de la incorporación de diferentes ácidos fenólicos, entre los cuales se encontraba el ácido ferúlico. Además, también estudiaron el efecto de los ácidos fenólicos, incluido el ácido ferúlico, sobre las propiedades de las películas de PLA-PHBV [\(Hernandez-García](#)

[et al., 2022b](#)). [Khan et al. \(2023\)](#) utilizaron un derivado del ácido ferúlico Bis-Odihydroferuloyl-1,4-butanediol (BDF) como aditivo activo (hasta 40% en peso) para estudiar la cinética de liberación, la capacidad antioxidante y el comportamiento térmico de diferentes películas poliméricas como PLA, poli(3-hidroxi-butirato) (PHB) y poli (3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBV) para producir mezclas por extrusión. [Arrieta et al. \(2019\)](#) desarrollaron laminados bicapas biodegradables de base biológica, con propiedades antioxidantes, con capas exteriores a base de PHBV y fibras antioxidantes electrohiladas a base de PLA y PHB con catequina en una capa activa interna. Los sistemas bicapa obtenidos mostraron una capacidad efectiva de liberación de catequinas en un simulador de alimentos grasos. Mientras que la catequina liberada mostró eficacia antioxidante. [Moll et al. \(2023\)](#) analizaron la cinética de liberación y la acción antibacteriana de films de PHBV con ácido ferúlico y p-cumárico en diferentes proporciones, obtenidos por mezclado. La liberación de los compuestos en simulantes alimentarios de alta polaridad fue muy limitada, lo que limitó su acción antibacteriana. No obstante, la incorporación superficial de los compuestos en los films, mediante pulverización de sus disoluciones etanólicas, dio lugar a films antibacterianos frente a bacterias gram+ y gram-.

1.4. LOS COMPUESTOS FENÓLICOS Y SUS PROPIEDADES ANTIOXIDANTES Y ANTIMICROBIANAS.

Los compuestos fenólicos son metabolitos secundarios procedentes de las plantas o de sus productos ([Randhir et al., 2004](#)). Estructuralmente, estos incluyen un anillo aromático, con uno o más sustituyentes hidroxilo, y van desde moléculas fenólicas simples hasta compuestos altamente polimerizados. La mayoría de los compuestos fenólicos naturales están presentes como conjugados con monosacáridos y polisacáridos, unidos a uno o más de los grupos fenólicos, y también pueden aparecer como derivados funcionales como éteres y ésteres metílicos ([Balasundram et al., 2005](#)). Se caracterizan por presentar actividad antioxidante debido a su capacidad de inactivar radicales libres, donar átomos de hidrógeno, o formar quelatos con cationes metálicos ([Amarowicz et al., 2004](#)). Las estructuras moleculares, especialmente el número y las posiciones de los grupos hidroxilo y la naturaleza de las sustituciones en los anillos aromáticos, confieren a los compuestos fenólicos la capacidad de inactivar radicales libres ([Balasundram et al., 2006](#)). La incorporación de estos compuestos en matrices poliméricas biodegradables como el PHBV, puede permitir la obtención de materiales activos para el envasado de alimentos con propiedades antioxidantes y antibacterianas que permitan alargar la vida útil de los alimentos envasados. Para ellos estos compuestos deben liberarse al alimento para ejercer su función activa ([Ordoñez et al., 2022a](#)).

1.4.1. ÁCIDO FERRÚLICO

El ácido ferúlico también llamado ácido 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propenoico es un ácido fenólico que pertenece al grupo de los ácidos hidroxicinámicos y se encuentra de manera abundante en la pared celular vegetal. Se biosintetiza a partir del ácido cafeico por la acción de la enzima cafeico-O-metiltransferasa ([Gélinas & McKinnon, 2006](#)). Actúa como agente entrecruzante entre la lignina y los polisacáridos, aportando rigidez en la estructura y resistencia a la degradación por parte de los microorganismos ([López, 2011](#)). Su fórmula molecular es $C_{10}H_{10}O_4$, y es un polvo cristalino de color blanco, con una masa molecular de 194,186 g/mol. Su punto de fusión se encuentra a 168-171 °C, siendo soluble en agua (0,78 g/L a 298 K) ([Mota et al., 2008](#)).

El ácido ferúlico debe su actividad antioxidante a sus grupos hidroxilo [\(López, 2011\)](#). Actúa sinérgicamente con otros antioxidantes para aumentar su eficacia. Además de su baja toxicidad, este ácido fenólico presenta propiedades biológicas como actividad antimicrobiana, antioxidante y antiinflamatoria, entre otras. También, ha sido utilizado por la industria alimentaria en muchas aplicaciones (p. ej., producción de vainillina, como agente de reticulación o como conservante) [\(Otero-Pazos et al., 2014\)](#).

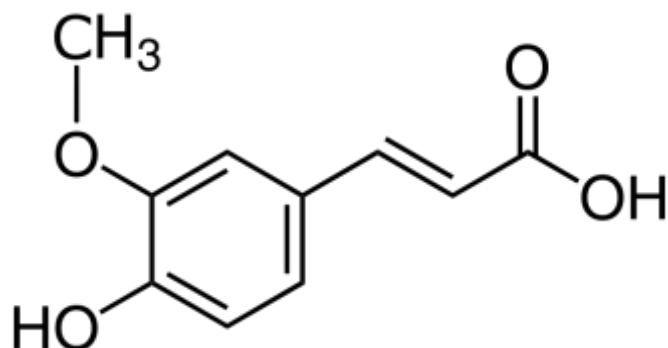


Figura 4. Estructura química del ácido ferúlico. Fuente: Wikipedia contributors. (2023). Ferulic acid. Wikipedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Ferulic_acid

1.4.2. VAINILLINA

La vainillina (4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído) es el componente principal de la vainilla natural, que es uno de los materiales aromatizantes más utilizados e importantes en todo el mundo. Al igual que muchos otros compuestos fenólicos de bajo peso molecular, la vainillina muestra propiedades antioxidantes y antibacterianas [\(Salazar et al., 2008\)](#).

La vainillina es un benzaldehído que contiene grupos metoxi e hidroxilo en las posiciones tres y cuatro, respectivamente como se puede observar en la **Figura 5** [\(Babío, 2019\)](#). Su fórmula molecular es C₈H₈O₃ y es un polvo blanco o ligeramente amarillo con un sabor y olor agradable a vainilla. Tiene un peso molecular de 152,147 g/mol. Su punto de fusión se encuentra a 81-83 °C [\(Bravo-España et al., 2020\)](#).

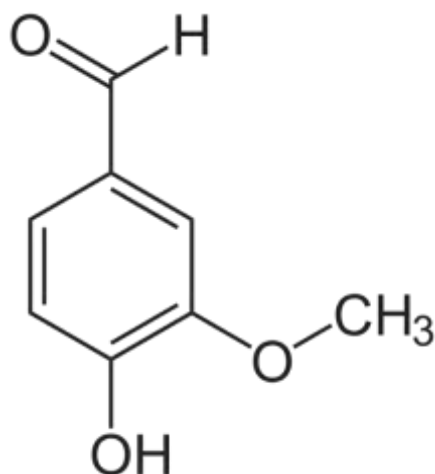


Figura 5. Estructura química de la vainillina. Fuente: Figure 1. Vanillin structure. (s. f.). ResearchGate. https://www.researchgate.net/figure/Vanillin-structure_fig1_262190608

1.4.3. CATEQUINA

La catequina, [(2R,3S)-2-(3,4-dihydroxifenil)-3,4-dihidro-2H-cromene-3,5,7-triol] es un flavan-3-ol, que debido a sus características secuestradores de radicales libres es considerada un antioxidante natural, el cual se puede utilizar para retardar la oxidación de lípidos. La catequina consta de dos sistemas de anillos aromáticos separados, un grupo catecol en el anillo B y un grupo resorcinol en el anillo A, y un heterociclo de dihidropirano (el anillo C) con un grupo hidroxilo en el carbono 3 como se puede observar en la **Figura 6** (Beta & Corke, 2004 ; Franco, 2011).

Su fórmula molecular es $C_{15}H_{14}O_6$, es un compuesto incoloro que se oxida con facilidad. Tiene un peso molecular de 290,26 g/mol. Su punto de fusión se encuentra a 175-177 °C.

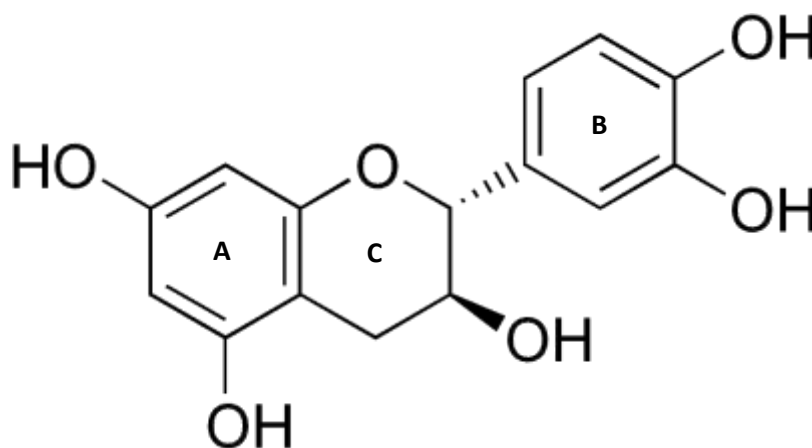


Figura 6. Estructura química de la catequina. Fuente: colaboradores de Wikipedia. (2022). Catequina. Wikipedia, la enciclopedia libre. <https://es.wikipedia.org/wiki/Catequina>

2. OBJETIVO

El presente trabajo tiene como objetivo la obtención de films activos de PHBV mediante incorporación de ácido ferúlico, vainillina y catequina, con propiedades antioxidantes y antibacterianas, y la posterior caracterización de los materiales para evaluar la influencia de estos compuestos en sus propiedades relevantes como material de envase: propiedades mecánicas, de barrera al vapor de agua y al oxígeno y ópticas (color y transparencia), así como en su comportamiento térmico.

2.1. OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE

La presión sobre la industria alimentaria para encontrar nuevos materiales más sostenibles, como películas biodegradables o biopolímeros, hace que el desarrollo de nuevos envases más sostenibles sea un desafío. Dado que el plástico es el material con mejores propiedades y menor precio, se espera que aumente su uso y con él los problemas ambientales.

Por ello, este trabajo se puede relacionar con ciertos Objetivos de Desarrollo Sostenible de la Agenda 2030 de Naciones Unidas.

2.1.1. OBJETIVO NÚMERO 2: HAMBRE CERO

Un cambio en la forma en que se empaquetan los alimentos podría contribuir a un envasado y transporte más sostenible al mantener los alimentos seguros por más tiempo para un transportarse más lejano ([Naciones Unidas, 2015](#)).

2.1.2. OBJETIVO NÚMERO 9: INNOVACIÓN, INFRAESTRUCTURA E INDUSTRIA

La innovación de nuevos materiales para el envasado, reinventando tanto la industria alimentaria como la fabricación de envases y embalajes ([Naciones Unidas, 2015](#)).

2.1.3. OBJETIVO NÚMERO 11: CIUDADES Y COMUNIDADES SOSTENIBLES

Al reducir los residuos generados por los envases convencionales, con films biodegradables se producen menos residuos ([Naciones Unidas, 2015](#)).

2.1.4. OBJETIVOS NÚMERO 12: PRODUCCIÓN Y CONSUMO RESPONSABLES

El uso de los recursos naturales y preferencia por los envases altamente contaminantes que se acumulan y destruyen el planeta. El impulso de empresas basadas en economía circular ([Naciones Unidas, 2015](#)).

2.1.5. OBJETIVO NÚMERO 13: ACCIÓN POR EL CLIMA

Reducir el uso de materiales no reutilizables e invertir en nuevos materiales que sean reciclables y biodegradables disminuyendo los residuos generados por la industria y reduciendo el desperdicio de alimentos por mayor duración de los alimentos perecederos ([Naciones Unidas, 2015](#)).

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. MATERIALES

Para la elaboración de las películas se empleó PHBV con un 3% 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). Los compuestos fenólicos vainillina y ácido ferúlico fueron suministrados por Sigma-Aldrich (España) y la (\pm)-Catequina la suministró Biosynth (Bratislava).

3.2. OBTENCIÓN DE LOS FILMS

Las películas de PHBV se prepararon con la adición de compuestos activos en una concentración de 5g/100g de mezcla. Las muestras de films con catequina se identificaron como PHBV_C, con ácido ferúlico como PHBV_F y con vainillina como PHBV_V. El polímero se secó a 60 °C durante 48 h para eliminar la posible humedad residual y evitar la hidrólisis durante el calentamiento. Las mezclas se prepararon mediante mezclado en estado fundido, utilizando un mezclador interno (HAAKETM PolyLabTM QC, Thermo Fisher Scientific, Alemania), a 170 °C y 50 rpm durante 12 min. Las mezclas se molieron en frío en un equipo Thermomix (Tm31, Vorwerk, España) con nitrógeno líquido. Las películas fueron obtenidas en una prensa hidráulica de platos calientes (Modelo LP20, Labtech Engineering, Tailandia), para lo cual se tomaron 3,3 g de la

mezcla correspondiente de polímero molida. La muestra se colocó sobre el molde de lámina de PTFE en la prensa, se precalentó a 180 °C durante 5 min, se comprimió a 180 °C y 100 bares durante 4 min y, finalmente, se enfrió hasta 70 °C durante 3 min. Todos los materiales fueron acondicionados en desecador con pentóxido de fósforo (P₂O₅) hasta su posterior análisis.

3.3. ANÁLISIS TÉRMICO

El comportamiento térmico de las distintas formulaciones de los films se ha caracterizado mediante la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis termogravimétrico (TGA).

Las transiciones de fase de las muestras se investigaron con un calorímetro diferencial de barrido (analizador DSC 1 Stare System, Mettler-Toledo, Suiza) operando bajo una atmósfera de nitrógeno (10 mL/min). Se pesaron muestras de aproximadamente 5-10 mg en cápsulas de aluminio y se llevó a cabo el siguiente barrido: calentamiento de -40 a 200 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, 1 min a 200 °C, se enfriaron a -40 °C, 2 min a -40 °C y luego se calentaron nuevamente (segundo barrido de calentamiento) a 200 °C manteniendo la misma tasa de 10 °C/min. Las mediciones se realizaron por duplicado en cada muestra.

El análisis termogravimétrico se realizó con un equipo TGA StareSystem, (Mettler Toledo, Suiza). Las muestras (3 a 5 mg) se introdujeron en un crisol de alúmina tapado. Durante el análisis, se hizo un barrido de temperatura desde 25 hasta 600 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, con flujo de N₂ (10 ml/min). Para cada evento térmico se determinó la temperatura de inicio (T_o) y de la máxima tasa de degradación (T_p). Las mediciones se realizaron por duplicado en cada muestra.

3.4. PROPIEDADES MECÁNICAS

El ensayo fue realizado basándose en el método estándar D882-09 ([ASTM, 2009](#)). Los films se cortaron en rectángulos (2,5 x 10 cm) a los que posteriormente se les midió el grosor con un calibre digital (± 0,001 mm). Los films fueron acomodados y fijados en las pinzas del equipo de ensayos mecánicos (Universal Testing Machine, TA.XTplus model, Stable Micro System, Haslemore, Inglaterra) para efectuar el análisis de tracción, con una separación de las pinzas inicial de 50 mm y una velocidad de 12,5 mm/min. Fueron analizadas 8 muestras por formulación.

A partir de los datos de fuerza-deformación se determinaron los valores de tensión (σ) y deformación de Henky (ϵ_H) mediante las ecuaciones (1) y (2), de las cuales se determinaron el módulo de elasticidad (EM) de la pendiente inicial de la curva, la tensión (TS), y el porcentaje de elongación en el punto de rotura (ϵ %).

$$\sigma = \frac{Ft(Lo+Lt)}{AoLo} \quad (1)$$

$$(\epsilon_H) = \ln \left(\frac{Lo-Lt}{Lo} \right) \quad (2)$$

Donde:

Ft: fuerza (N) a cada tiempo de extensión

Lo y Lt: longitud (m) del film inicial y a tiempo t de extensión

Ao: área inicial del film (grosor x anchura) (m²)

3.5. COLORIMETRÍA

Las propiedades ópticas se midieron en dos films de cada formulación. Se determinaron las coordenadas en el espacio de color CIE-L*a*b*, empleando un espectrofotómetro (CM-5, Konica Minolta, 360-740 nm) con una ventana de 10 mm de diámetro, usando el iluminante D₆₅ y observador 10°, a partir del espectro de reflectancia infinita (R_∞) del material. Para ello, se efectuaron las medidas de los espectros de reflexión de los films con fondo blanco (R) y negro (R₀), y la medida del espectro de reflexión del fondo blanco (R_g). Con estos datos se calculó la reflectancia de una capa infinitamente gruesa del material (R_∞) con las ecuaciones (3) a (5). Para realizar los cálculos se utilizó la teoría de Kubelka-Munk ([Hutchings, 1999](#)) para la dispersión múltiple. Se determinó también la transmitancia interna (Ti) que cuantifica el nivel de transparencia del material a partir de la ecuación (6). A partir de las coordenadas CIE-L*a*b* se obtuvieron el croma (C_{ab}*) y el tono (h_{ab}*), utilizando las ecuaciones (7) y (8).

$$a = \frac{1}{2} \left[R + \left(\frac{R_0 - R + R_g}{R_0 \times R_g} \right) \right] \quad (3)$$

$$b = \sqrt{a^2 - 1} \quad (4)$$

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

$$T_i = \sqrt{(a - R_0)^2 - b^2} \quad (6)$$

$$h_{ab}^* = \arctg \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad (7)$$

$$C_{ab}^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (8)$$

3.6. PROPIEDADES DE BARRERA

3.6.1. PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA (WVP)

La permeabilidad al vapor de agua (WVP) se determinó, por triplicado, a 25 °C siguiendo el método de la norma E96/E96M-16 ([ASTM, 2013](#)). Para ello, se utilizaron copas de permeabilidad de 3,5 cm de diámetro (Payne, Elcometer SPRL, Hermelle/SD Argeneau, Bélgica). Para conseguir un gradiente de humedad relativa (HR) 53-100 % se introdujeron 5 mL de agua destilada (100% HR) en el interior de la copa Payne, donde se fijó el film, y una solución acuosa sobresaturada de Mg(NO₃)₂ (53% HR) en el desecador donde se introdujo la copa con el film previamente fijado. Adicionalmente, se colocó un ventilador en la parte superior de la copa para homogenizar la atmósfera del desecador y así evitar la formación de capa límite en la superficie del film.

Después del montaje del sistema y el pesado inicial, hubo un periodo de 16 h para conseguir el régimen estacionario de transporte de masa y, a partir de ese tiempo se tomaron medidas del peso cada 1,5 h durante un total de 31 h con una balanza analítica ($\pm 0,0001$ g). Los datos obtenidos de pérdida de peso respecto al tiempo se utilizaron para calcular en primer lugar la velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR), y posteriormente la permeabilidad al vapor de agua (WVP), mediante las ecuaciones (9 y 10).

$$WVTR = \frac{X}{A} \quad (9)$$

$$WVP = \frac{WVTR \times L}{P_{w1} - P_{w2}} \quad (10)$$

Donde:

A: Área del film (m²)

X: Pendiente de la gráfica de variación de masa frente al tiempo (g/h)

L: Grosor de la película (mm)

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

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

3.6.2. PERMEABILIDAD AL OXIGENO

La permeabilidad al oxígeno (OP) se determinó siguiendo el método D3985-05 ([ASTM, 2010](#)), utilizando un equipo Systech (Modelo 8101e, Systech Illinois, Thame, UK.). El área de ensayo de la película fue de 50 cm² y las mediciones se realizaron a 25 °C y 53% HR. 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, que se había medido previamente en seis posiciones diferentes de la muestra de película. Se obtuvieron dos réplicas por formulación.

3.7. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Los datos experimentales se evaluaron a través de un Análisis de Varianza Multifactorial (ANOVA), aplicando la prueba de Tukey ($p < 0.05$) a través del software Statgraphics Centurion XV (StatPoint, Inc).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. COMPORTAMIENTO TÉRMICO

El comportamiento térmico del polímero en las distintas formulaciones se analizó con las técnicas DSC y TGA. En la **Figuras 7A, B y C** se dan los termogramas obtenidos en los barridos de calentamiento y enfriamiento de las muestras. En el primer barrido se registra el comportamiento térmico del material con su historia térmica del termoprocesado, mientras que el segundo barrido refleja el comportamiento tras el enfriamiento a 10 °C/min en el calorímetro,

que promueve la cristalización del polímero en condiciones más controladas. En los barridos de calentamiento pueden observarse la transición vítrea del material (cambio en el calor específico sin entalpía asociada) en torno a 3-29 °C, dependiendo de la formulación, y el endotermo de fusión de la fase cristalina del polímero en torno a 165-170 °C. En la curva de enfriamiento, se observa claramente el exotermo de cristalización del polímero, con el pico a temperatura menor que la fusión, debido al subenfriamiento típico de los procesos de cristalización por impedimentos cinéticos.

La **Tabla 1** muestra los valores de la temperatura del punto medio de la transición vítrea (T_g) de las distintas formulaciones, además de la temperatura y entalpía de fusión/cristalización obtenidos en los diferentes barridos. Puede observarse que la incorporación de ácido ferúlico y, sobre todo de catequina, aumentó el valor de la temperatura de transición vítrea respecto a la del PHBV puro, mientras que la incorporación de vainillina disminuyó la T_g . Esto sugiere una diferente interacción de los compuestos fenólicos con el polímero, en función de su estructura molecular. Los dos primeros compuestos tienen un efecto antiplastificante, que puede explicarse por la promoción del entrecruzado de cadenas a través de enlaces con los compuestos fenólicos, mientras que la vainilla provoca un efecto plastificante que puede relacionarse con uniones más débiles a las cadenas, interrumpiendo las propias interacciones entre ellas que dan cohesión a la matriz. La presencia del grupo carboxilo en el ácido ferúlico y la distribución estereoquímica de los OH en la catequina podrían facilitar las uniones intercadena y el efecto antiplastificante observado. Otros autores ([Xiang et al., 2013](#); [Ordoñez et al., 2022b](#); [Hernández-García et al., 2022b](#)) han observado también efectos similares de compuestos fenólicos, como los extractos de té o el ácido ferúlico, en matrices de poliésteres, como el PHBV o el PLA. Los valores de la T_g obtenidos en el primer y segundo barrido fueron similares para una muestra dada, lo que ratifica el establecimiento de estas interacciones, independientemente de la historia térmica del material.

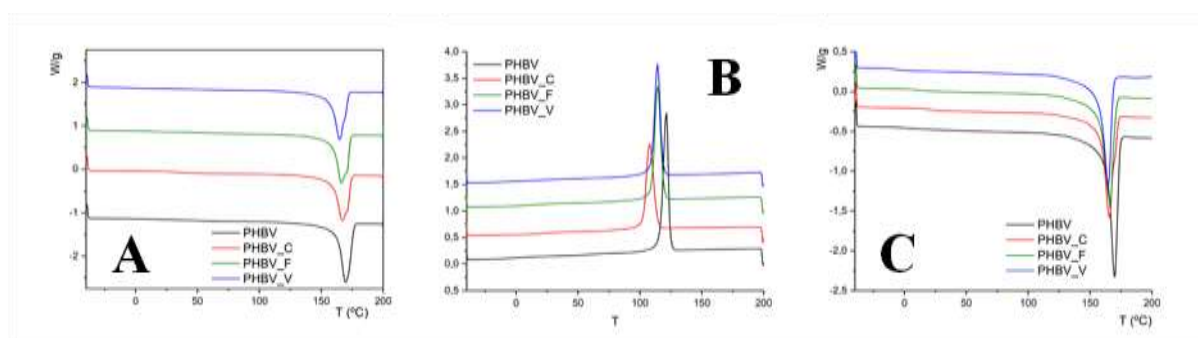


Figura 7. Termogramas de los films de PHBV con los diferentes compuestos fenólicos obtenidos del primer barrido de calentamiento (A), enfriamiento (B) y segundo barrido de calentamiento (C).

Por otra parte, la temperatura de fusión en los dos barridos de calentamiento disminuyó ligeramente con la incorporación de los compuestos fenólicos respecto a la del PHBV puro, lo que indica la formación de cristales más pequeños en el polímero en presencia de estos compuestos. Así mismo, aunque no hubo diferencias significativas en las entalpías de fusión del polímero, se observó una tendencia a disminuir con la incorporación de los compuestos. Por tanto, estos compuestos interfieren en la cristalización del PHBV, dando lugar a formaciones cristalinas de menor tamaño y en una proporción algo menor que en el polímero puro. Este

efecto ha sido observado también por otros autores al incorporar compuestos fenólicos en la matriz de PHBV (Xiang et al., 2013; Fei et al., 2004). En la **Tabla 1** se da también la temperatura de cristalización (T_c) de las diferentes formulaciones, observándose que la incorporación de compuestos fenólicos redujo la temperatura de cristalización respecto a las películas de PHBV puro, sobre todo para la catequina, lo que indica que se produce un mayor subenfriamiento del polímero, lo que indica la mayor limitación de la cristalización y el crecimiento de los cristales. Esto ratifica las interacciones de los compuestos con las cadenas poliméricas, inhibiendo su organización en zonas cristalinas.

La **Figura 8** muestra las curvas de termodegradación del polímero (pérdida de peso frente a la temperatura), así como las curvas obtenidas para los compuestos fenólicos. En la **Tabla 2** se dan los valores de la temperatura de inicio (5% de pérdida de masa, T_0) y de máxima velocidad de degradación (T_p) para las diferentes formulaciones de los films y para los compuestos fenólicos puros. El ácido ferúlico y la vainillina disminuyen levemente la temperatura de inicio de la degradación, lo cual puede atribuirse, por un lado, a la hidrólisis parcial de las cadenas de PHBV por la acción del ácido, dando lugar a oligómeros de menor peso molecular, con menor temperatura de degradación, y a la degradación de la vainillina ($T_p=238$ °C) incorporada a una temperatura inferior a la del polímero (**Tabla 2**). La catequina no provoca cambios notables en la degradación del polímero debido a su mayor estabilidad térmica ($T_p= 290$ °C) con intervalo de degradación muy amplio, tal como muestra la **Figura 8B**. La degradación de este compuesto se observa al final de la etapa de degradación del polímero, donde se observa un residuo másico a $T<500$ °C. Por tanto, la estabilidad térmica del polímero no se ve sensiblemente afectada por la incorporación de los compuestos fenólicos, que parecen degradar de forma independiente.

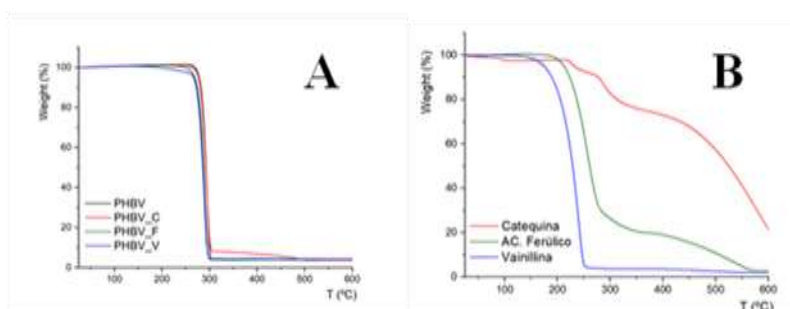


Figura 8. Curvas TGA de los diferentes films de PHBV sin y con compuestos fenólicos (A) y los compuestos fenólicos puros (B).

Tabla 1. Valores de las temperaturas de transición vítrea (Tg) y temperatura de fusión y entalpía de fusión obtenidos en los diferentes barridos para las muestras de films de PHBV.

	Tg (°C)	Tp (°C)	ΔHm (J/g polymer)	Tc (°C)	ΔHc (J/g polymer)	Tg (°C)	Tp (°C)	ΔHm (J/g polymer)
Formulación	1º Barrido calentamiento			1º Barrido enfriamiento		2º Barrido de calentamiento		
PHBV	5,8 ± 0,0 ^C	170,2 ± 0,5 ^A	65,3 ± 2,2 ^A	121,2 ± 0,1 ^A	74,3 ± 0,7 ^A	5,5 ± 0,6 ^C	170,5 ± 0,9 ^B	65,2 ± 2,5 ^A
PHBV_V	3,4 ± 0,1 ^B	165,2 ± 0,5 ^C	63,6 ± 0,3 ^A	114,9 ± 0,3 ^C	70,4 ± 5,0 ^A	4,8 ± 1,2 ^B	165,0 ± 0,8 ^A	63,5 ± 0,7 ^A
PHBV_F	11,2 ± 0,3 ^A	166,6 ± 0,4 ^B	62,7 ± 0,5 ^A	115,0 ± 0,0 ^B	71,4 ± 6,1 ^A	10,0 ± 0,5 ^A	166,0 ± 0,3 ^A	66,0 ± 7,0 ^A
PHBV_C	29,2 ± 0,2 ^D	167,7 ± 0,3 ^D	61,6 ± 5,3 ^A	108,2 ± 0,1 ^D	68,7 ± 1,2 ^A	23,8 ± 0,7 ^D	165,7 ± 0,3 ^A	61,1 ± 1,8 ^A

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

Tabla 2. Valores de las temperaturas de inicio (To) y de máxima velocidad de degradación (Tp) de los compuestos fenólicos puros y del PHBV sin y con los distintos compuestos fenólicos.

Compuesto fenólico	To (°C)	Tp (°C)	Formulación	To (°C)	Tp (°C)
Catequina	228,7 ± 0,5 ^A	289,9 ± 0,6 ^A	PHBV	276,7 ± 1,4 ^A	292,08 ± 1,2 ^A
Ac. Ferúlico	213,0 ± 4,0 ^B	262,0 ± 5,0 ^B	PHBV_C	276,7 ± 0,5 ^A	293,1 ± 0,4 ^A
Vainillina	171,1 ± 0,9 ^C	238 ± 0,9 ^C	PHBV_F	271,0 ± 5,0 ^A	291,0 ± 3,0 ^A
			PHBV_V	268,0 ± 4,0 ^A	291,0 ± 4,0 ^A

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

4.2. PROPIEDADES MECÁNICAS

En la **Figura 9** se presenta la curva de tensión deformación de las películas de PHBV con y sin los diferentes compuestos fenólicos incorporados. Se observa el efecto de la adición de los compuestos fenólicos en el comportamiento mecánico de los films de PHBV. Los films de PHBV presentaron el comportamiento mecánico típico observado en estudios previos ([Li et al., 2020](#); [Requena et al., 2016](#)), con muy poca deformación plástica y extensibilidad limitada, debido principalmente a su alta cristalinidad. La adición de los compuestos fenólicos, como el ácido ferúlico y la catequina, provocó ligeros cambios de la pendiente inicial de la curva (módulo de elasticidad), disminuyendo su extensibilidad (deformación en la rotura) y su resistencia a la rotura (tensión en ese punto), debido a la reducción de su capacidad de deformación plástica. No obstante, esto no fue notable para la vainillina cuya curva de tracción fue más similar a la del PHBV puro, pero con menor tensión de fractura. El efecto observado para la catequina y ácido ferúlico es coherente con el aumento de la Tg del material, atribuido a un efecto de entrecruzado de cadenas. Este fenómeno reduce la capacidad de las cadenas para su desplazamiento durante el ensayo de tracción, provocando la rotura del film a una menor extensión. Por otra parte, la vainillina que tuvo un efecto plastificante redujo las fuerzas intercadena por interrupción de las uniones, disminuyendo la fuerza de cohesión de la matriz polimérica y, por tanto, su resistencia a la fractura.

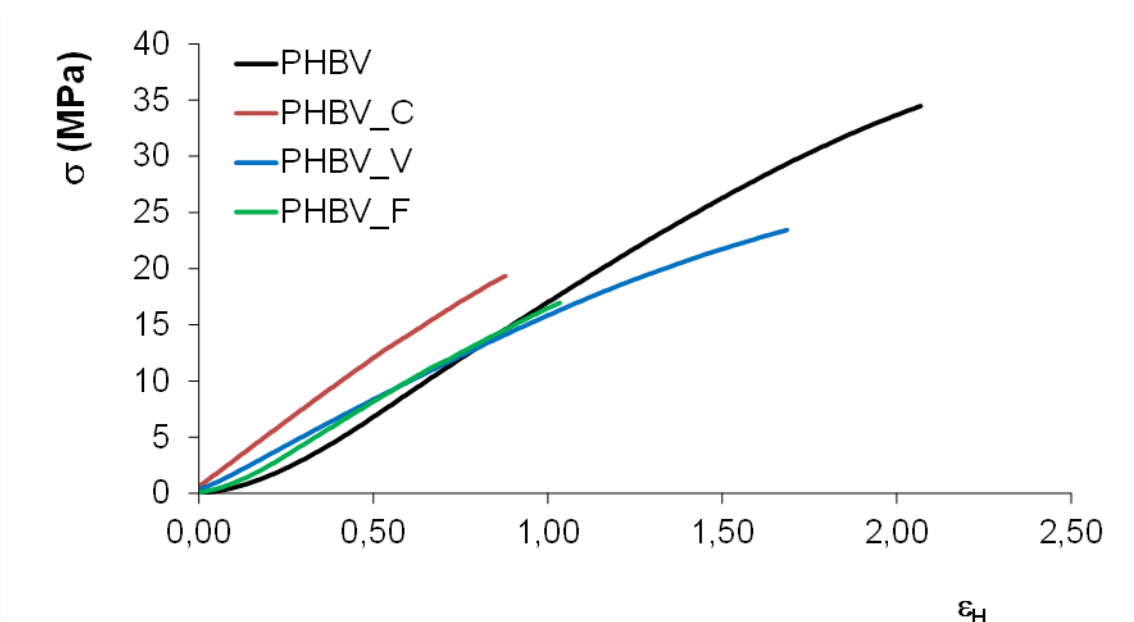


Figura 9. Curvas de tensión vs. deformación de Henky de los distintos films de PHBV sin y con compuestos fenólicos.

Los valores de los diferentes parámetros mecánicos, tensión de fractura (TS), porcentaje de elongación en el punto de rotura (ϵ %) y el módulo de Young (EM) se muestran en la **Tabla 3**, junto al grosor de los films, que no estuvo afectado significativamente por la incorporación de los compuestos fenólicos, siendo de entre 125-130 μm . El efecto de entrecruzado promovido por la incorporación de catequina se refleja en los valores significativamente mayores de la rigidez (módulo de elasticidad) y en el acortamiento (menor extensibilidad) de los films. El ácido ferúlico también provocó efecto de entrecruzado, como lo demuestran los mayores valores de la T_g , pero solapado con cierto efecto hidrolítico de las cadenas que redujo las fuerzas de cohesión. Como consecuencia, los films con ácido ferúlico poseen menor rigidez, pero similar extensibilidad y menor resistencia a la fractura que los films con catequina. La vainillina, en coherencia con su efecto plastificante, redujo la resistencia a la fractura y el módulo de elasticidad, sin cambios notables en la extensibilidad, respecto a los films de PHBV puro.

Tabla 3. 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 con y sin compuestos fenólicos.

Formulación	TS (MPa)	ϵ (%)	EM (MPa)	Grosor (mm)
PHBV	32 ± 3^A	$2,0 \pm 0,2^A$	2000 ± 90^B	$0,130 \pm 0,013^A$
PHBV_C	17 ± 2^C	$1,0 \pm 0,1^B$	2200 ± 60^A	$0,129 \pm 0,011^A$
PHBV_F	14 ± 2^C	$1,2 \pm 0,4^B$	1800 ± 90^C	$0,124 \pm 0,010^A$
PHBV_V	23 ± 2^B	$1,8 \pm 0,2^A$	1510 ± 110^D	$0,124 \pm 0,013^A$

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

4.3. ANÁLISIS DEL COLOR

En la **Figura 10** se muestran las imágenes de las películas de PHBV con los diferentes compuestos fenólicos, sobre una rejilla blanca, con fondo azul oscuro, reflejando los ligeros cambios de coloración provocados por la incorporación de los compuestos. Estos cambios se cuantificaron en las coordenadas de color de los films (L^* , C_{ab}^* y h_{ab}^*) mostradas en la **Tabla 4**. Las películas de PHBV presenta mayor claridad, seguidas de la formulación con ácido ferúlico, con vainillina y con catequina. Así mismo, los films con vainillina presentaron la mayor saturación de color (C_{ab}^*), seguidos por los films con catequina, y de los films con ácido ferúlico y PHBV puro, que presentaron valores similares del croma. En cuanto a la variable tono (h_{ab}^*), presentó un valor mayor para la película de PHBV, virando hacia tonos más anaranjados (menor valor de h_{ab}^*) con la incorporación de compuestos fenólicos, especialmente de catequina. Estos cambios de coloración son atribuibles al propio color del compuesto que matiza el color final de los films mezcla.

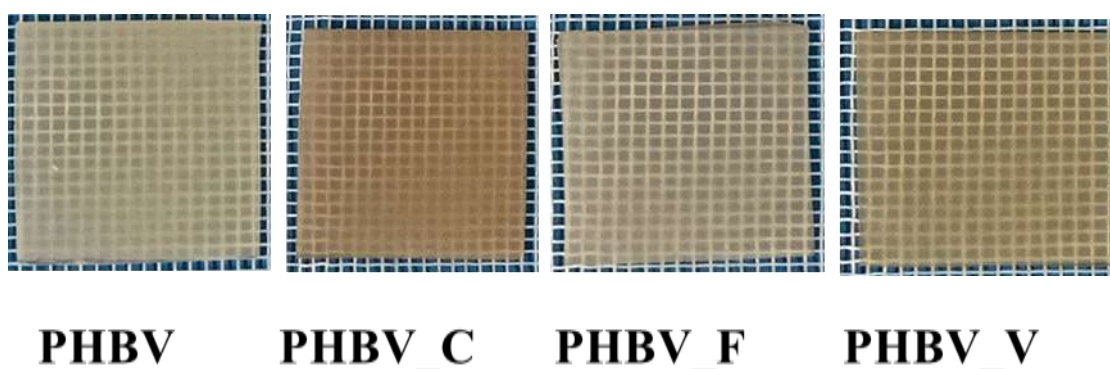


Figura 10. Aspecto visual de los films obtenidos sobre una rejilla blanca, con fondo azul oscuro.

Tabla 4. Valores promedio y desviaciones estándar de la luminosidad (L^*), croma (C_{ab}^*) y tono (h_{ab}^*) de las formulaciones de films de PHBV con y sin compuestos fenólicos.

Formulación	L^*	C_{ab}^*	h_{ab}^*
PHBV	$70,7 \pm 1,4^A$	$20,2 \pm 0,5^C$	$77,1 \pm 0,3^A$
PHBV_F	$65,7 \pm 0,5^B$	$20,4 \pm 0,1^C$	$74,1 \pm 0,1^B$
PHBV_C	$59,0 \pm 3,0^D$	$23,0 \pm 2,0^B$	$66,0 \pm 3,0^C$
PHBV_V	$62,4 \pm 0,7^C$	$29,4 \pm 0,3^A$	$75,0 \pm 0,3^{AB}$

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

Por otro lado, la **Figura 11** muestra las curvas de transmitancia interna (T_i) de los films, que cuantifica su nivel de opacidad en función de la longitud de onda. A mayor valor de T_i , menor opacidad. Puede observarse un incremento en la opacidad de los films cuando se incorporan los compuestos fenólicos, especialmente a longitud de onda bajas, lo que es atribuible a la respectiva absorbancia de los compuestos fenólicos en esta zona del espectro, con la

consiguiendo mayor reflexión en la zona de mayor longitud de onda (luz roja), en coherencia con el cambio de coloración inducido en los films.

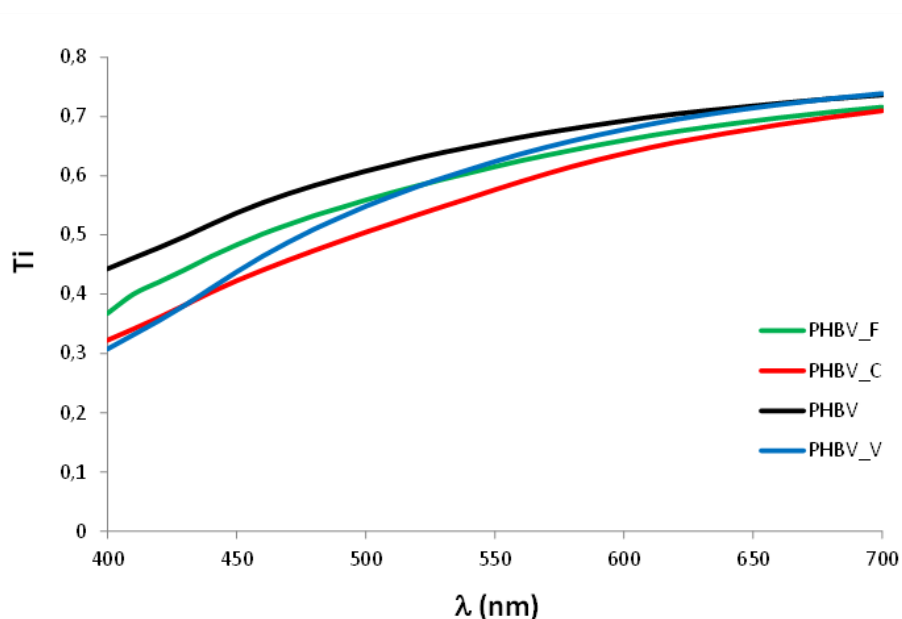


Figura 11. Espectros de transmitancia interna (Ti) de los films de PHBV con los diferentes compuestos fenólicos.

4.4. PROPIEDADES DE BARRERA

La **Tabla 5** muestra los valores de permeabilidad al vapor de agua (WVP) y al oxígeno (OP) de los distintos films estudiados. Los valores de WVP del PHBV fueron similares a los reportados por [Requena et al. \(2016\)](#). La permeabilidad al vapor de agua aumentó significativamente en los films con vainillina ($p < 0,05$) mientras que disminuyó ligeramente ($p > 0,05$) en la formulación con ácido ferúlico y catequina. Esto fue coherente con el efecto plastificante de la vainillina que promueve la movilidad molecular en la matriz y los fenómenos de transporte de masa, como la permeación de moléculas de agua a través del film. El efecto de entrecruzado de cadenas provocado por la catequina, reflejado en su acción antiplastificante (aumento de la T_g), reduce la movilidad molecular y aumenta el factor de tortuosidad para el transporte de masa, lo que redundó en una menor permeabilidad de los films. Este efecto fue más atenuado en los films con ácido ferúlico, probablemente debido al efecto hidrolítico solapado que reduce la longitud de las cadenas y aumenta la capacidad de permeación de la matriz.

La permeabilidad al oxígeno de films de PHBV fue del orden del reportado por otros autores ([La Fuente et al., 2023](#)) y disminuyó en todos los casos con la incorporación de compuestos fenólicos. Esta disminución ha sido observada en otras matrices de poliésteres con la incorporación de compuestos antioxidantes como los compuestos fenólicos, y ha sido atribuido al efecto secuestrante del oxígeno de estos compuestos ([Ordoñez et al., 2022b](#); [Hernández-García et al., 2022b](#)), acoplado con su efecto plastificante o antiplastificante, que modifica las propiedades de transporte (difusión) y afinidad química de la matriz polimérica con las moléculas permeantes.

Tabla 5. 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 (gmm/k Pa h m ²)	OP x 10 ¹² (cm ³ /m s Pa)
PHBV	0,0118 ± 0,0006 ^A	0,160 ± 0,002
PHBV_F	0,0114 ± 0,0011 ^A	0.128 ± 0.002
PHBV_C	0,0098 ± 0,0014 ^A	0,092 ± 0,003
PHBV_V	0,0174 ± 0,0030 ^B	0,141 ± 0,001

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

5. CONCLUSIÓN

La incorporación de compuestos fenólicos a los films de PHBV, con el fin de conferirles actividad antioxidante y/o antimicrobiana, provocó modificaciones en las propiedades de la matriz debido a sus interacciones con las cadenas poliméricas. Todos ellos comportaron ligeros descensos en la temperatura y entalpia de fusión del PHBV, lo que indica su interferencia en la cristalización de las cadenas, provocando la formación de cristales de menor tamaño y un menor grado de cristalización. A su vez, la fase amorfa del polímero presentó una menor temperatura de transición vítrea para la vainillina, mientras que aumentó para la catequina y el ácido ferúlico. Estos cambios estructurales dieron lugar a un descenso en la extensibilidad y tensión de fractura de los films con catequina y ácido ferúlico, con ligeros cambios en el módulo de elasticidad, mientras que la vainillina provocó un descenso en la tensión de fractura sin cambios notables en la extensibilidad de los films.

La catequina y el ácido ferúlico disminuyeron la permeabilidad al vapor de los films de PHBV mientras que la vainillina la aumentó, coherentemente con su efecto plastificante. Todos los compuestos aumentaron la capacidad de barrera al oxígeno de los films de PHBV debido a su capacidad antioxidante que les confiere un efecto secuestrante del oxígeno. Los compuestos fenólicos modificaron levemente el color y la transparencia de los films, haciéndolos ligeramente más oscuros, con mayor saturación de color y un tono más anaranjado, especialmente para la catequina, debido a la coloración natural de los compuestos.

Por tanto, la incorporación de compuestos fenólicos en la matriz de PHBV no tuvo un efecto negativo sobre las propiedades de la matriz, confiriéndole una función adicional como films antioxidantes/antimicrobianos, siempre que estos compuestos se liberen en el sistema alimentario. Esto debe ser verificado en estudios posteriores.

6. BIBLIOGRAFÍA

Ahvenainen, R. (2003). Active and intelligent packaging: an introduction. *In Novel food packaging techniques* (pp. 5-21). Woodhead Publishing.

Amarowicz, R., Pegg, R. B., Rahimi-Moghaddam, P., Barl, B., & Weil, J. A. (2004). Free-radical scavenging capacity and antioxidant activity of selected plant species from the Canadian prairies. *Food chemistry*, 84(4), 551-562.

Arrieta, M. P., Díez García, A., López, D., Fiori, S., & Peponi, L. (2019). Antioxidant bilayers based on PHBV and plasticized electrospun PLA-PHB fibers encapsulating catechin. *Nanomaterials*, 9(3), 346.

ASTM (2009). Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. D882-09. *Annual Book of ASTM Standard*. American Society for Testing Materials.

ASTM (2010). Standard test method for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor. D3985-05. *Annual Book of ASTM Standard*. American Society for Testing Materials.

ASTM (2013). Standard test method for gravimetric determination of water vapor transmission rate of materials. E96/E96M-16. *Annual Book of ASTM Standard*. American Society for Testing Materials.

Babío Núñez, B. (2019). Extracción de vainillina y ácido vanílico empleando disolventes eutécticos profundos (Doctoral dissertation, Industriales).

Balasundram, N., Sundram, K., & Samman, S. (2006). Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food chemistry*, 99(1), 191-203.

Beta, T., & Corke, H. (2004). Effect of ferulic acid and catechin on sorghum and maize starch pasting properties. *Cereal Chemistry*, 81(3), 418-422.

Bravo-España, G., Gómez-García, V. & Bonilla-Leaño, J.S. (2020). Vainillina. *ReCiTeIA*, 18(2).

Bugnicourt, E., Cinelli, P., Lazzeri, A., & Alvarez, V. A. (2014). Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging.

Cárdenas Acosta, L. C. (2020). Materiales para el envasado activo de alimentos basados en PLA o PHBV.

Fei, B., Chen, C., Wu, H., Peng, S., Wang, X., Dong, L., & Xin, J. H. (2004). Modified poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) using hydrogen bonding monomers. *Polymer*, 45(18), 6275-6284.

Franco, F. M. I. (2011). Estudios de la difusión de catequina y epicatequina en películas de ácido poliláctico y su caracterización fisicoquímica.

Gelinas, P., & McKinnon, C. M. (2006). Effect of wheat variety, farming site, and bread-baking on total phenolics. *International journal of food science & technology*, 41(3), 329-332.

Guerrero, A., Carvalho, A., Madrona, C. B., Cestari, G. S., Scapin, L. A., & Prado, I. N. (2015). Envases alternativos biodegradables y activos con aceites esenciales para productos cárnicos. *Eurocarne*, 238.

- Ha, C. S., & Cho, W. J. (2002). Miscibility, properties, and biodegradability of microbial polyester containing blends. *Progress in polymer science*, 27(4), 759-809.
- Hernández-García, E., Vargas, M., & Chiralt, A. (2022b). Effect of active phenolic acids on properties of PLA-PHBV blend films. *Food Packaging and Shelf Life*, 33, 100894.
- Hernández-García, E., Vargas, M., Chiralt, A., & González-Martínez, C. (2022a). Biodegradation of PLA-PHBV Blend Films as Affected by the Incorporation of Different Phenolic Acids. *Foods*, 11(2), 243.
- Hutchings, J. B. (1999). Food color and appearance. Gaithersburg, Md.
- Kan, M., & Miller, S. A. (2022). Environmental impacts of plastic packaging of food products. *Resources, Conservation and Recycling*, 180, 106156.
- Khan, M. R., Fadlallah, S., Gallos, A., Flourat, A. L., Torrieri, E., & Allais, F. (2023). Effect of ferulic acid derivative concentration on the release kinetics, antioxidant capacity, and thermal behaviour of different polymeric films. *Food Chemistry*, 410, 135395.
- Krzan, A., Hemjinda, S., Miertus, S., Corti, A., & Chiellini, E. (2006). Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. *Polymer degradation and stability*, 91(12), 2819-2833.
- La Fuente, C., González-Martínez, C.; Chiralt, A. (2023). Lamination of starch/polyesters by thermocompression for food packaging purposes. *Sustainable Food Technol.*, 1, 296.
- Li, Z., Reimer, C., Wang, T., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2020). Thermal and Mechanical Properties of the Biocomposites of Miscanthus Biocarbon and Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate)(PHBV). *Polymers*, 12(6), 1300.
- López de Dicastillo Bergamo, A. C. (2011). Desarrollo y caracterización de polímeros activos hidrofílicos para el envasado de alimentos (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València).
- Malafaya, P. B., Silva, G. A., & Reis, R. L. (2007). Natural–origin polymers as carriers and scaffolds for biomolecules and cell delivery in tissue engineering applications. *Advanced drug delivery reviews*, 59(4-5), 207-233.
- Malathi, A. N., Santhosh, K. S., & Nidoni, U. (2014). Recent trends of biodegradable polymer: biodegradable films for food packaging and application of nanotechnology in biodegradable food packaging. *Current Trends in Technology and Science*, 3(2), 73-79.
- Marsh, K., & Bugusu, B. (2007). Food packaging—roles, materials, and environmental issues. *Journal of food science*, 72(3), R39-R55.
- Melendez-Rodriguez, B., Figueroa-Lopez, K. J., Bernardos, A., Martínez-Máñez, R., Cabedo, L., Torres-Giner, S., & M. Lagaron, J. (2019). Electrospun antimicrobial films of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) containing eugenol essential oil encapsulated in mesoporous silica nanoparticles. *Nanomaterials*, 9(2), 227.
- Moll, E., González-Martínez, C., & Chiralt, A. (2023). Release and antibacterial action of phenolic acids incorporated into PHBV films. *Food Packaging and Shelf Life*, 38, 101112.
- Mota, F. L., Queimada, A. J., Pinho, S. P., & Macedo, E. A. (2008). Aqueous solubility of some natural phenolic compounds. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(15), 5182-5189.

- Muller, J. (2017). Films activos para el envasado de alimentos a base de ácido Poliláctico (PLA) y almidón (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València).
- Ncube, L. K., Ude, A. U., Ogunmuyiwa, E. N., Zulkifli, R., & Beas, I. N. (2020). Environmental impact of food packaging materials: A review of contemporary development from conventional plastics to polylactic acid based materials. *Materials*, 13(21), 4994.
- Objetivos de desarrollo sostenible | Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo. (s. f.). UNDP. <<https://www.undp.org/es/sustainable-development-goals>>[Consulta: 21 de julio de 2023].
- Ordoñez, R., Atarés, L., & Chiralt, A. (2022a). Biodegradable active materials containing phenolic acids for food packaging applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 21(5), 3910-3930.
- Ordoñez, R., Atares, L., & Chiralt, A. (2022b). Effect of ferulic and cinnamic acids on the functional and antimicrobial properties in thermo-processed PLA films. *Food Packaging and Shelf Life*, 33, 100882.
- Otero-Pazos, P., Rodriguez-Bernaldo de Quiros, A., Sendon, R., Benito-Pena, E., Gonzalez-Vallejo, V., Moreno-Bondi, M. C., ... & Paseiro-Losada, P. (2014). Active food packaging based on molecularly imprinted polymers: Study of the release kinetics of ferulic acid. *Journal of agricultural and food chemistry*, 62(46), 11215-11221.
- PLASTICSEUROPE (2022). Plastics- the Facts 2022. <<https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>> [Consulta: 6 de junio de 2023].
- Randhir, R., Lin, Y. T., Shetty, K., & Lin, Y. T. (2004). Phenolics, their antioxidant and antimicrobial activity in dark germinated fenugreek sprouts in response to peptide and phytochemical elicitors. *Asia Pacific journal of clinical nutrition*, 13(3).
- Requena, R., Jiménez, A., Vargas, M., & Chiralt, A. (2016). Effect of plasticizers on thermal and physical properties of compression-moulded poly [(3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalerate)] films. *Polymer Testing*, 56, 45-53.
- Requena, R., Vargas, M., & Chiralt, A. (2017). Release kinetics of carvacrol and eugenol from poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)(PHBV) films for food packaging applications. *European Polymer Journal*, 92, 185-193.
- Rivera-Briso, A. L., & Serrano-Aroca, Á. (2018). Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate): Enhancement strategies for advanced applications. *Polymers*, 10(7), 732.
- Salazar, R., Navarrete-Encina, P. A., Camargo, C., Squella, J. A., & Núñez-Vergara, L. J. (2008). Electrochemical oxidation of C4-vanillin-and C4-isovanillin-1, 4-dihydropyridines in aprotic medium: Reactivity towards free radicals. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 622(1), 29-36.
- Weng, Y. X., Wang, Y., Wang, X. L., & Wang, Y. Z. (2010). Biodegradation behavior of PHBV films in a pilot-scale composting condition. *Polymer Testing*, 29(5), 579-587.
- Xiang, H. X., Chen, S. H., Cheng, Y. H., Zhou, Z., & Zhu, M. F. (2013). Structural characteristics and enhanced mechanical and thermal properties of full biodegradable tea polyphenol/poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) composite films. *Express Polymer Letters*, 7(9).