CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

PROGRAMA DE POSGRADO EN AGROPLASTICULTURA

"DESARROLLO Y CARACTERIZACION DE POLÍMEROS ACTIVOS DE ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA) PARA SU POSIBLE USO EN ENVASES ALIMENTARIOS"

TESIS

Presentada por:

CLARA SÁNCHEZ GARCÍA

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN AGROPLASTICULTURA

Saltillo, Coahuila, México. Junio de 2016.

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

Programa de Maestría en Ciencias en Agroplasticultura

TESIS

"DESARROLLO Y CARACTERIZACION DE POLÍMEROS ACTIVOS DE ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA) PARA SU POSIBLE USO EN ENVASES ALIMENTARIOS"

Presentado por:

CLARA SÁNCHEZ GARCÍA

Para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias en Agroplasticultura

Asesores:

Dra. Ana Margarita Rodríguez Hernández

Dr. Rafael Aguirre Flores

SINODALES

Dr. René D. Peralta Rodríguez	**M.C. María Hernández González**
Presidente	**Secretario**

Dra. Lluvia de Abril Alexandra Soriano Melgar

Vocal

Saltillo, Coahuila, México. **Junio, 2016.**

DECLARACIÓN

Declaro que la información obtenida en la parte experimental, así como los resultados y discusión de este documento forman parte de las actividades de la investigación y desarrollo realizadas durante el periodo que se me asignó para realizar mi trabajo de tesis, la cual será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Clara Sánchez García

Saltillo, Coahuila a 22 de junio de 2016

AGRADECIMIENTOS

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología**, por el apoyo económico otorgado durante el periodo del programa de Maestría en Ciencias en la Agroplasticultura.

Al **Centro de Investigación en Química Aplicada** por brindarme la oportunidad de realizar un posgrado y ser un facilitador para el desarrollo de mi trabajo de investigación.

A la **Universidad Estadual Paulista "Julio de Mezquita"** por darme la oportunidad de realizar mi estancia de investigación en sus instalaciones.

A mis "asesores", los **Dres. Ana M. Rodríguez Hernández** y **Rafael Aguirre Flores** por su apoyo en la realización de este estudio.

De manera especial al **Comité de Sinodales, Dr. René Darío Peralta y Dra. Lluvia de Abril Alexandra Soriano y M.C. María Hernández González.,** por su dedicación, tiempo dedicado y apoyo brindado en la dirección y retroalimentación del documento, e incluso por la amistad que con algunos de ustedes se llegó a establecer.

Al **Dr. Jorge Romero García,** por el constante apoyo brindado en ésta investigación, mediante la orientación, consejos, sugerencias y facilitarme los equipos para realizar éste trabajo de tesis, pero sobre todo por su amistad, compartir sus conocimientos y buen humor a lo largo de este tiempo, aspectos que facilitaron mi estancia en esta institución.

A la **M.C. Gladys de los Santos Villarreal,** por su comprensión y apoyo infinito en todo momento que me ayudaron para poder culminar éste ciclo. Así también, a las maestras **Nancy Espinoza e Imelda** por su apoyo. Muchas gracias!

Al cuerpo de **Docentes**, **Técnicos** y **Administrativos,** que colaboraron en mi formación. A todos y cada uno de ustedes muchas gracias.

A todos mis **Compañeros** y **Amigos**, especialmente a aquellos que compartieron más tiempo conmigo; **Dulce, Victor, Eliud, Moisés, Celene, Candy, Jessica Cristina, Estefania, Charys, Alejandra, Naty y Angelita.**

Y por supuesto, a mis padres, hermanos y a mi novio por su apoyo incondicional.

DEDICATORIA

“A mis padres, hermanos y abuelos”

ÍNDICE

INDICE DE CUADROS …… X

INDICE DE FIGURAS ……..XI

ABREVIATURAS ……... XIV

RESUMEN …….. XVI

I. INTRODUCCIÓN ……1

I.1 GENERALIDADES DE ENVASES 3

I.1.1 DEFINICIÓN E HISTORIA 3

I.1.2 FUNCIONES Y CARACTERÍSTICAS DE LOS ENVASES 4

I.2 MATERIALES POLIMÉRICOS EN ENVASES ALIMENTARIOS 5

I.2.1 CONSIDERACIONES..... 5

I.2.2 PROBLEMÁTICA DE LOS POLÍMEROS CONVENCIONALES 8

I.2.3 BIOPOLIMEROS COMO MATERIALES DE EMPAQUE..... 9

I.2.3.1 Ácido poliláctico (PLA) 11

I.2.3.1.1 Características 12

I.2.3.1.2 Usos, aplicaciones y estudios recientes 13

I.3 ENVASES ACTIVOS (EA) 14

I.3.1 DEFINICIÓN 14

I.3.2 CARACTERÍSTICAS Y MODO DE ACCIÓN DE LOS POLÍMEROS ACTIVOS 14

I.3.3 TIPOS DE ENVASES ACTIVOS 16

I.3.3.1 Materiales activos antioxidantes en envases activos 17

I.3.3.1.1 La oxidación en alimentos y los antioxidantes 17

I.3.3.2 Materiales barrera al oxígeno en envases activos 20

I.3.3.2.1 El oxígeno y los materiales barrera en polímeros para la conservación de alimentos..... 20

I.3.3.2.2 Requerimientos para ser utilizados en envases activos 21

I.3.4 LEGISLACIÓN EN POLÍMEROS PARA ENVASES ACTIVOS ALIMENTARIOS..... 21

II. JUSTIFICACIÓN ……...23

III. HIPÓTESIS ……24

IV. OBJETIVOS ……...25

IV.1 OBJETIVO GENERAL 25

IV.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 25

V. MATERIALES Y MÉTODOS ……...27

V.1 MATERIALES 27

V.2 METODOLOGÍA 28

V.2.1 EVALUACIÓN DE MATERIALES EMPLEANDO DIVERSAS TÉCNICAS, EQUIPOS Y METODOLOGÍAS. 28

V.2.1.1 Peso molecular 28

V.2.1.2 Análisis térmico 28

V.2.1.2.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) 28

V.2.1.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA) 29

V.2.1.3 Determinación de la composición del aditivo secuestrador de oxígeno mediante análisis elemental cualitativo y semi-cuantitativo. 29

V.2.2 PROCESADO DE LÁMINAS POLIMÉRICAS DE PLA ADICIONADAS 29

V.2.2.1 Preparación de material 30

V.2.2.1.1 Secado 30

V.2.2.2 Preparación de *composites* de PLA + aditivos en extrusor doble husillo 30

V.2.2.3 Extrusión de láminas de PLA adicionadas con antioxidantes 31

V.2.2.3.1 Láminas en monocapa 33

V.2.2.3.2 Láminas en bicapa 33

V.2.3 EVALUACIÓN DE LÁMINAS DE ÁCIDO POLILÁCTICO ADICIONADAS COEXTRUIDAS Y BLANCOS EXTRUIDOS USANDO DIVERSAS TÉCNICAS, EQUIPOS Y METODOLOGÍAS. 34

V.2.3.1 Peso molecular 34
V.2.3.2 Análisis térmico mediante análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido 35
V.2.3.3 Medición de las propiedades de barrera 35
V.2.3.3.1 Tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR) 35
V.2.3.3.2 Tasa de transmisión de oxígeno (OTR) 35
V.2.3.4 Propiedades físico-mecánicas 35
V.2.3.4.1 Resistencia a la tensión 36
V.2.3.4.2 Resistencia al rasgado 36
V.2.3.4.3 Punción 36
V.2.3.5 Análisis morfológico de láminas extruidas y coextruidas de PLA 36
V.2.3.6 Extracción y cuantificación de antioxidantes BHT y ATOC 37
V.2.3.6.1 Extracción de antioxidantes residuales en láminas de PLA en bicapa 37
V.2.3.6.2 Cuantificación de antioxidantes 38
HPLC 38
Cromatografía de gases acoplado a masas (GC-MS) 38
V.2.4 ENSAYOS DE MIGRACIÓN DE ADITIVOS EN SIMULADORES DE ALIMENTOS 39
V.2.4.1 Tratamientos 39
V.2.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICOS 41

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 42

VI.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS 42
VI.1.1 ANÁLISIS ELEMENTAL DEL ADITIVO SECUESTRADOR DE OXÍGENO 42
VI.1.2 ANÁLISIS TÉRMICO MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO Y ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO 43
VI.2 CARACTERIZACIÓN DE LÁMINAS DE PLA CO-EXTRUIDAS 44
VI.2.1 EFECTO TÉRMICO EN EL PESO MOLECULAR DEL PLA POR EL PROCESO DE EXTRUSIÓN 44
VI.2.2 CARACTERIZACIÓN DE LÁMINAS POLIMÉRICAS DE PLA CO-EXTRUIDAS Y ADICIONADAS MEDIANTE TGA Y DSC 45

VI.2.3 CARACTERIZACIÓN DE LÁMINAS DE PLA MEDIANTE SUS PROPIEDADES DE BARRERA 49
VI.2.3.1 Tasa de transmisión del vapor de agua (WVTR) y tasa de transmisión de oxígeno (OTR) 49
VI.2.4 DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS DE LÁMINAS DE PLA ADICIONADAS 55
VI.2.4.1 Resistencia al rasgado 55
VI.2.4.2 Tensión y elongación 58
VI.2.4.3 Punción 63
VI.3 MIGRACIÓN DE ANTIOXIDANTES 67
VI.3.1 TIEMPO DE RETENCIÓN DE ANTIOXIDANTES Y CURVA PATRÓN. 67
VI.3.2 DETERMINACIÓN DE LA PERDIDA DE ANTIOXIDANTES 67
VI.3.3 MIGRACIÓN DE ANTIOXIDANTES A TRAVÉS DEL TIEMPO 68
VI.3.4 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA MIGRACIÓN DE BHT Y ATOC A LOS 360 H DE ESTUDIO 71
VI.3.5 COMPARACIÓN DE LAS CONCENTRACIÓNES DE MIGRACIÓN DE BHT Y ATOC A 360 H EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y ESPESORES 72

VII. CONCLUSIONES 78

VIII. PERSPECTIVAS 79

IX. REFERENCIAS 80

X. ANEXOS 95

INDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Permeabilidad, Tg y Tm de materiales poliméricos usados en envases para alimentos. 6
Cuadro 2. Propiedades físicas del PLA 13
Cuadro 3. Características de los materiales empleados en el desarrollo de láminas poliméricas. 27
Cuadro 4. *Composites* de PLA+aditivo. 31
Cuadro 5. Láminas de PLA en mono y bicapa adicionadas con SCA, ATOC, BHT o UV. 32
Cuadro 6. Tratamientos establecidos en los ensayos de migración de ATOC y BHT. 40
Cuadro 7. Análisis elemental semi-cuantitativo del aditivo SCA. 43
Cuadro 8. Valores de Tmax, Tg, Tc y Tm de los materiales utilizados para la elaboración de láminas poliméricas de PLA 44
Cuadro 9. Peso molecular y dispersidad del PLA 44
Cuadro 10. Valores de Tmas, Tg, Tc y Tm de las láminas poliméricas de PLA coextruidas y adicionadas 46
Cuadro 11. Propiedades de rasgado (DM y DT), punción, elongación a la ruptura (DM y DT) y tensión (DM y DT) de láminas de PLA y PLA adicionadas con antioxidantes (ATOC y BHT), estabilizador UV y SCA. 66
Cuadro 12. Registro de la pérdida de butil hidroxitolueno (BHT) y α-tocoferol (ATOC) en láminas de PLA después del proceso de extrusión. 67
Cuadro 13. Comparación de la migración de butil hidroxitolueno (BHT) y α-tocoferol (ATOC) a 8 y 25 °C en diferentes días de muestreo. 75

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Funciones básicas de los envases. 5
Figura 2. Condiciones a las que son expuestas los envases. 7
Figura 3. Influencia de la permeabilidad del polímero al alimento.. 8
Figura 4. Clasificación de los polímeros biobasados de tercera generación.. 10
Figura 5. Estructura del PLA y su monómero ácido láctico L y D. 12
Figura 6. Procesos de transferencia de masa que se establecen en un sistema ambiente//envase//alimento..... 16
Figura 7. Reacción de oxidación. 17
Figura 8. Esquema de un envase activo antioxidante. 19
Figura 9. Mapa conceptural de los objetivos y las actividades realizadas durante el trabajo de tesis. 26
Figura 10. Preparación de *composites* de PLA+aditivos. 30
Figura 11. Configuración de extrusores doble husillo en forma tándem para el procesado de láminas de PLA adicionadas en bicapa. 34
Figura 12. Metodología de la extracción de antioxidantes BHT y ATOC a partir de láminas de PLA en bicapa. 37
Figura 13. Establecimiento de los tratamientos para ensayo de migración de compuestos ATOC y BHT a partir de láminas de PLA. 40
Figura 14. Análisis elemental cualitativo y semi-cuantitativo de SCA..... 42
Figura 15. Termograma que muestra la determinación de pérdida de masa y temperatura máxima de descomposición de las láminas de PLA y PLA adicionadas mediante un análisis termogravimétrico 48
Figura 16. Termograma de una lámina de PLA adicionada con estabilizador UV. 48
Figura 17. Tasa de transmisión al vapor de agua (WVTR) en películas de PLA y PLA+SCA.. 50
Figura 18. Tasa de transmisión de oxígeno (OTR) en láminas de PLA y PLA+SCA de 1.0 a 4.0 %. 51
Figura 19. Tasa de transmisión al oxígeno en películas de PLA+UV, PLA+ATOC y PLA+BHT y PLA. 52

Figura 20. Tasa de transmisión al vapor de agua en películas de PLA+UV, PLA+ATOC y PLA+BHT y PLA.. 53
Figura 21. Fuerza de rasgado en DM y DT de láminas de PLA y PLA+SCA de1.0 a 4.0 %. 56
Figura 22. Fuerza de rasgado de láminas de PLA, PLA+BHT, PLA+ATOC y PLA+UV en DM.. 57
Figura 23. Fuerza de rasgado de láminas de PLA, PLA+BHT, PLA+ATOC y PLA+UV en DT..... 57
Figura 24. Tensión de láminas de PLA y PLA +SCA en DM y DT. 58
Figura 25. Elongación de láminas de PLA y PLA +SCA en DM y DT.. 59
Figura 26. Resistencia a la tensión de PLA, PLA+BHT, PLA+ATOC y PLA+UV en DM..... 60
Figura 27. Resistencia a la tensión de PLA, PLA+BHT, PLA+ATOC y PLA+UV en DT. 60
Figura 28. Elongación de láminas de PLA PLA+BHT, PLA+ATOC y PLA+UV en DM..... 62
Figura 29. Elongación de láminas de PLA, PLA+BHT, PLA+ATOC y PLA+UV en DT. 62
Figura 30. Punción de láminas de PLA y PLA+SCA.. 64
Figura 31. Punción de láminas de PLA, PLA+BHT, PLA+ATOC y PLA+UV.. 64
Figura 32. Migración de α-tocoferol (ATOC) en metanol al 95 % a 8 °C..... 69
Figura 33. Migración de α-tocoferol (ATOC) en metanol al 95 % a 25 °C..... 69
Figura 34. Migración de butil hidroxitolueno (BHT) en metanol al 95 % a 8 °C..... 70
Figura 35. Migración de butil hidroxitolueno (BHT) en metanol al 95 % a 25 °C... 70
Figura 36. Comparación de la migración de butil hidroxitolueno (BHT) a 8 y 25 °C a 360 h.. 71
Figura 37. Comparación de migración de ATOC a 8 y 25 °C a 360 h ……..72
Figura 38. Comparación de la migración de α-tocoferol (ATOC) y butil hidroxitolueno (BHT) en metanol a 25 °C a 360 h. 73
Figura 39. Comparación de la migración de α-tocoferol (ATOC) y butil hidroxitolueno (BHT) en metanol a 8 °C a 360 h.. 74

ABREVIATURAS

AOX	Antioxidante
ASTM	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales
ATOC	α-tocoferol
BHT	Butil hidroxitolueno
DM	Dirección máquina
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DT	Dirección transversal
EA	Envase activo
EE	Error estándar de la media
EVOH	Alcohol etilén vinílico
GPC	Cromatografía de permeación en gel
HDPE	Polietileno de alta densidad
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficiencia
HR	humedad relativa
λ	longitud de onda
LDPE	Polietileno de baja densidad
LLDPE	Polietileno linear de baja densidad
mdt	millones de toneladas
Mn	Peso molecular promedio en número
Mw	Peso molecular promedio en peso
OGM	Organismos genéticamente modificados
OLA	Oligómeros de ácido láctico
OPC	Permeabilidad al oxígeno

OTR	Tasa de transimisión de oxígeno
PLA	Ácido poliláctico
PCL	Policaprolactona
PE	Polietileno
PET	Polietilentereftalato
PHBV	Polihidroxibutirato-co-valerato
PVOH	Alcohol polivinílico
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVA	Poliacetato de vinilo
PVC	Policloruro de vinilo
SCA	Secuestrador de oxígeno
SEM	Microscopía electrónica de barrido
Tc	Temperatura de cristalización
Tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
Tm	Temperatura de fusión
Tmax	Temperatura máxima de descomposición
U.A.	Unidades arbitrarias
WVTR	Tasa de transmisión al vapor de agua
WVPC	Permeabilidad al vapor de agua

RESUMEN

En la presente tesis se desarrollaron láminas poliméricas de interés en el empacado de alimentos cuyo objetivo es permitir la difusión de compuestos activos antioxidantes y el incremento de sus propiedades de barrera, tanto de oxígeno como de vapor de agua, con el fin de estudiar su viabilidad para ser utilizado como material para envases de uso alimentario. Se utilizó como material base, ácido poliláctico (PLA), ampliamente utilizado en el diseño de contenedores por su característica de biodegradabilidad. Como aditivos se utilizaron: un secuestrador de oxígeno (SCA), un aditivo estabilizador de UV y dos antioxidantes de uso alimentario; natural (α-tocoferol, ATOC) y sintético (butil hidroxitolueno, BHT). De las láminas desarrolladas mediante el proceso de co-extrusión, se caracterizaron las propiedades: a) físico-mecánicas, de interés en los materiales desarrollados (tensión y elongación, rasgado y punción), donde se evaluó la interacción aditivo-polímero de forma independiente y b) térmicas, mediante análisis termogravimétrico (TGA) y escaneo de barrido diferencial (DSC) (Tg, Tm, Tc y Tmax). Los resultados obtenidos demostraron que la adición de antioxidantes BHT y ATOC modifica las propiedades físico-mecánicas pero no las térmicas del PLA. Adicionalmente, se evaluó la liberación de los antioxidantes desde el PLA y en láminas de cuatro espesores diferentes (10, 20, 30 y 40 %) en distintos simuladores alimentarios (metanol 95 %, agua destilada y aceite comercial Oleico®) a dos temperaturas (8 y 25 °C) durante 15 días. La liberación fue gradual para ambos antioxidantes a ambas temperaturas en metanol, la liberación de ATOC fue 40 % mayor que BHT tanto a 8 °C como 25 °C a los 15 días. A los 30 y 60 días se realizó un monitoreo para cada tratamiento establecido, donde se registró la liberación de 83.33 y 68.6 % de ATOC y BHT. En agua y aceite comercial no se detectó migración para ambos antioxidantes.

El estudio de las propiedades barrera encaminadas a corroborar el efecto de los SCA en la matriz polimérica confirmó la baja funcionalidad de estos aditivos al incrementar las tasas de transmisión de oxígeno (OTR) y vapor de agua (WVTR) debido a una baja compatibilidad y el aumento en el volumen libre de la matriz

polimérica, corroborado mediante micrografías obtenidas mediante microscopio electrónico de barrido (SEM).

Finalmente, los materiales obtenidos fueron estables, con propiedades similares a las del PLA original y, en general, las propiedades importantes del polímero para utilizarse como envase: térmicas, mecánicas y de barrera no se vieron afectadas de forma relevante con la incorporación de los antioxidantes y resto de los aditivos.

PALABRAS CLAVE: ácido poliláctico, butil hidroxitolueno, α-tocoferol, difusión, antioxidantes, envase activo.

I. INTRODUCCIÓN

Los constantes cambios en el estilo de vida conllevan a realizar ajustes exigentes en la industria de los alimentos y los envases que los contienen. Mientras que en la antigüedad los alimentos eran preparados en casa, desde hace muchos años, estos son adquiridos listos para ser consumido por un segmento creciente de la población, situación que compromete a la industria del envase a generar materiales cada vez más eficientes para preservar la integridad de los alimentos.

Los envases de alimentos se definen, como aquellos recipientes destinados a contener productos alimentarios. Aproximadamente el 50 % de éstos envases son formulados a base de plástico y en 2010 se reportó el uso de 14 millones de toneladas (mdt) de plásticos en Estados Unidos Americanos (EUA, USEPA, 2010). Existe en la actualidad una gran variedad de materiales poliméricos convencionales basados en hidrocarburos; como el polietilen tereftalato (PET), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloruro de vinilo (PVC), alcohol etilén vinílico (EVOH), polietileno (PE), polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno de baja densidad (LDPE), por mencionar algunos. Todos y cada uno presentan diferente desempeño en envases para alimentos debido a sus características variadas de permeabilidad a los gases, resistencias mecánicas y propiedades ópticas. Sin embargo, las constantes exigencias de calidad de los productos tanto a nivel regulatorio como del mercado, conllevan a que éstos además de ejercer sus funciones típicas (contener, proteger y anunciar), contribuyan a la mejora de la calidad del alimento contenido, alargando su vida útil (Rodríguez-Sauceda *et al.,* 2014). Por lo anterior, nace el concepto de envase activo (EA), que además de cumplir con las funciones del envase convencional, es capaz de mejorar las propiedades y alargar la vida de anaquel del alimento contenido, mediante la interacción positiva que se ejerce entre el polímero y el alimento (Ramos *et al*., 2014; Burgos *et al.*, 2013; Arrieta *et al.,* 2014). Debido a que los materiales poliméricos sufren fenómenos de transferencia de masa de algunos aditivos con los que se formulan, éstos han propiciado la generación de esta nueva tecnología,

y por ende, su evolución contínua mediante el desarrollo de nuevos materiales e ingredientes activos, y con ello, el estudio de su difusión y efecto en alimentos (Hernández *et al*., 2000; López-Rubio *et al*., 2004).

El PLA es un material polimérico termoplástico obtenido exclusivamente a partir de recursos renovables (almidones de diversas fuentes como el maíz, trigo, remolacha etc.) (Robertson, 2008). Primeramente, el monómero del PLA, el ácido láctico (ácido 2-hidroxipropanoico) puede ser producido por síntesis química o por fermetación de hidratos de carbono, esta última debido a sus rendimientos es la más utilizada en la industria. La mayoría de los procesos de fermentación hoy en día, usan un género de lactobacilos que produce una alta tasa de ácido láctico. Posteriormente, el PLA puede obtenerse por condensación directa del ácido láctico o bien por polimerización tras la apertura del anillo de L-lactido (ROP: ringopening polymerization) (Auras *et al.,* 2004a).

Sus características; físicas, ópticas, de inocuidad, biodegradabilidad y versatilidad, lo hacen un polímero indicado para el envasado alimentario (Langer y Vacanti, 1993; Natureworks, 2003; Cabedo *et al*., 2006; Hughes *et al.*, 2012). Sin embargo, tiene como inconvenientes la alta tasa de transmisión de vapor de agua y de oxígeno, por lo que requiere la incorporación de un aditivo para incrementar sus propiedades barrera, conferirle mayor potencial y de este modo evitar o retardar reacciones de oxidación frecuentemente presentados en alimentos (Auras *et al.,* 2004a).

El empleo de secuestradores de oxígeno también conocidos como “Oxygen scavengers” mejora la propiedad barrera de oxígeno en polímeros Bolumar *et al*., 2016). Se han reportado numerosos estudios que persiguen desarrollar un EA con la finalidad de atender las necesidades de la industria, de ofrecer alimentos más frescos y seguros (Granda-Restrepo *et al*. 2009; López-de-Di Castillo *et al.,* 2011; Pereira de Abreu *et al*., 2011; Unalan *et al.,* 2013).

Los antioxidantes de naturaleza lipofílica, presentan gran capacidad antioxidante en aceites y productos lipídicos y su empleo en el desarrollo de envases activos

ha sido ampliamente reportado con anterioridad (Granda-Restrepo *et al*., 2009; Heirlings *et al*., 2004; Wessling *et al.,* 2000; Wessling *et al.,* 2000).

El uso de envases basados en polímeros convencionales además de afectar el medio ambiente, tienen propiedades limitadas (Abilash y Sivapragash*,* 2013; Rhim *et al.,* 2013). Por lo anterior, el objetivo de este trabajo fue desarrollar láminas de PLA adicionadas con SCA, BHT o ATOC, que permita la generación de un polímero activo que, además de ser sostenible con el medio ambiente, pueda adaptarse a las necesidades de la industria del envasado mejorando las propiedades de barrera al oxígeno, permitir la migración de antioxidantes y, finalmente, ofrecer al consumidor un producto de mayor calidad y vida útil.

I.1 Generalidades de envases

I.1.1 Definición e historia

La historia del envase y embalaje va unida a la de la humanidad y consecuentemente al tráfico comercial. Desde la antigüedad el hombre necesitó explorar, descubrir, conquistar así como comercializar y para ello necesitó de la disposición de herramientas que permitieran proteger, transportar y conservar sus provisiones y mercancías (Risch, 2009). Estas formas, directa o indirectamente estaban ligadas al envase y embalaje. Con el tiempo, se comprendió que las fuentes de riqueza se encontraban en el desarrollo del comercio, lo cual conllevó a la generación de herramientas de logística, el envase (Berger y Welt, 2005).

Por envase se entiende todo aquel recipiente fabricado con cualquier material o combinación de materiales, destinado a contener mercancías para su uso o consumo, protegiéndolo de posibles alteraciones y permitiendo su comercialización. El envase, por consiguiente, presenta, protege y vende lo que contiene (Cervera-Fantoni, 2003).

El desarrollo del envasado de alimentos tuvo gran auge a partir de la revolución industrial empezando por los tratamientos térmicos aplicados por Nicholas Appert

a alimentos conservados en envases de vidrio (Cerón-Carrillo, 2007). A partir de la segunda guerra mundial el interés en el perfeccionamiento de estas técnicas aplicadas a los alimentos ya no solo se dirigía a protegerlos, sino a conservar además la calidad de los mismos (Risch, 2009; Paine y Paine, 2012).

Materiales de empaque en diversos tipos han sido desarrollados a través de los tiempos; a principios de 1800 se comenzó a emplear cartón en la manufactura de cajas,1850´s cajas de cartón corrugado en presentaciones pequeñas; en la misma época fueron descubiertos plásticos a base de nitrocelulosa, estireno y policloruro de vinilo usados en el siglo XX; 1892 corcholata metálica utilizada en la industria de bebidas; en 1951 laminados combinados con cartón, adhesivo y plástico, Tetra pack; 1998 envases de HDPE con corcho que individualiza y hace la leche un producto fácil de llevar y evita el paso de la luz debido al material; 2011 se desarrolla el primer empaque capaz de indicar al consumidor cuando un producto ha perdido su frescura (Hanlon,1984; Cervera-Fantoni, 2003; Cerón-Carrillo, 2007).

I.1.2 Funciones y características de los envases

Una de las principales funciones del envase en el área alimentaria es conservar la calidad del alimento contenido, protegiéndolo de los cambios físicos, químicos y de las condiciones ambientales, tales como: la humedad, el oxígeno, el dióxido de carbono y otros gases como sabores y aromas (Mathlouthi, 2013). En términos generales, el envase desempeña cuatro funciones básicas definidos en la Figura 1.

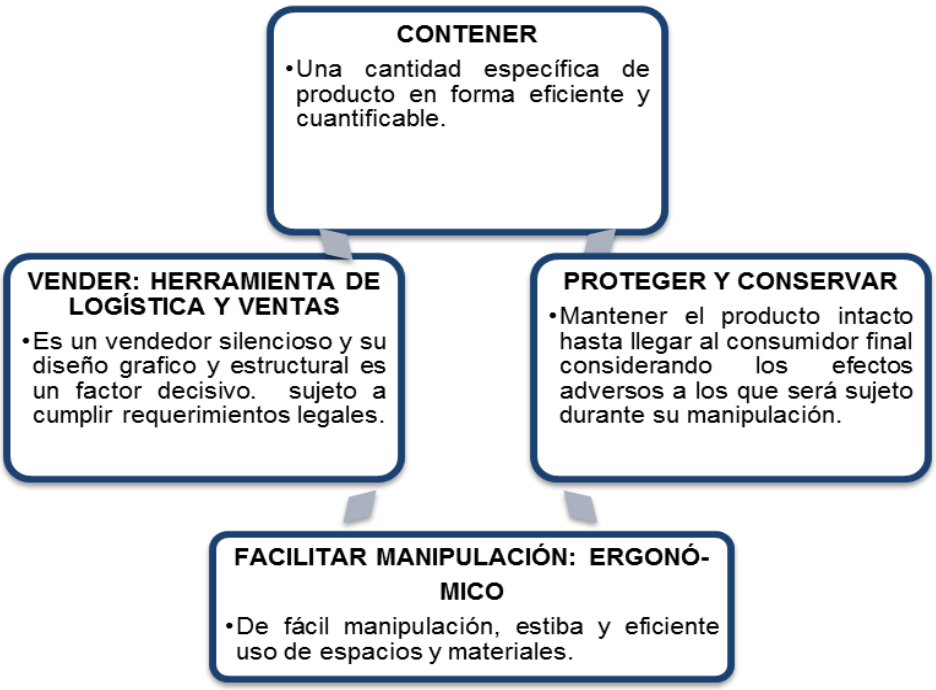


Figura 1. Funciones básicas de los envases.

En función al tipo de producto los materiales ampliamente utilizados son: cartón, papel, latas de aluminio, hojalata, pero sobre todo, los plásticos; debido a su gran versatilidad (Risch, 2009). Los plásticos de gran consumo utilizados en la elaboración de envases son materiales poliméricos derivados de hidrocarburos (petróleo) como el PE, PP, PVC, PET y PS; también denominados *comodities*, que a diferencia de otros materiales, éstos ofrecen gran versatilidad al permitir la combinación de materiales para formar compuestos o *composites*, además de su disponibilidad a gran escala, relativo bajo costo de producción, ligereza y buenas propiedades de barrera (Tharanathan, 2003).

I.2 Materiales poliméricos en envases alimentarios

I.2.1 Consideraciones

Por largo tiempo los polímeros han sido la base para la elaboración de materiales de envasado debido a su gran versatilidad en propiedades, bajo costo y resistencia a altas temperaturas (Marsh y Bugusu, 2007). Sus características de

transparencia, luminosidad y desempeño mecánico es variable y dependiente de su naturaleza monomérica, estructura, peso molecular, cristalinidad, presencia de aditivos y método de procesado o transformación (Kondo, 1990; Miltz, 1992; Kirwan y Strawbridge, 2003). En el Cuadro 1 se presentan los materiales plásticos convencionales derivados del petróleo ampliamente utilizados en alimentos y sus propiedades.

Cuadro 1. Permeabilidad, Tg y Tm de materiales poliméricos usados en envases para alimentos.

Material de empaque (25μ)	Tg	Tm	OTR a 23 °C ($cm^3.m^{-2}.día^{-1}.atm^{-1}$)	OPC	WVTR a 38 °C ($g.m^{-2}.día^{-1}$)	WVPC
LDPE	**-25**	**98**	5000-10000	alta	16-24	semibarrera
PP	**-18**	**176**	3000-3700	baja	10-dic	semibarrera
OPP			2000-2500	baja	7	barrera<10
PVC	**87**	**212**	2000-50001	baja	2.001	muy alta
PET	**69**	**267**	50-100	baja	20-30	semibarrera
HDPE	-125	137		baja		

Tg=temperatura de transición vítrea; Tm= temperatura de fusión; OTR= tasa de transmisión de oxígeno; OPC=permeabilidad al oxígeno; WVTR= tasa de transmisión de vapor de agua; WVPC=permeabilidad al vapor de agua. Adaptado de Armeniades y Baer (1977).

En envases alimentarios, las caracteristicas más importantes a considerar de un polímero para ser seleccionado como material de empaque son: sus propiedades físico-mecánicas (punción, rasgado, tensión, impacto y elongación); propiedades de barrera: permeabilidad a los gases (aromas, olores, dióxido de carbono, vapor de agua y de oxígeno) y propiedades ópticas (transparencia y opacidad), factores estrechamente ligados a la protección de las caracteristicas fisicoquímicas, organolépticas y biológicas del alimento a contener (Klopffer y Flaconneche, 2001). Por lo anterior, los materiales de empaque deben tener la suficiente fuerza para resistir la punción, soportar las flexiones sucesivas y tolerar las tensiones mecánicas sufridas durante la manipulación y a lo largo de la cadena de distribución (Peterson, 1970; Mueller, 1982; Gajdoš *et al.,* 2004). En este sentido, las condiciones de tipo mecánico a tener en cuenta son: la ductilidad, resistencia a rotura, resistencia al impacto y al desgarre, la adherencia entre las distintas capas

en películas multicapa, considerando que un desempeño mecánico pobre puede ser causal de daños en el empaque con la consecuente pérdida de la atmósfera interna del alimento (Figura 2, Navarro *et al*., 2007; Meneses y Valenzuela, 2008).

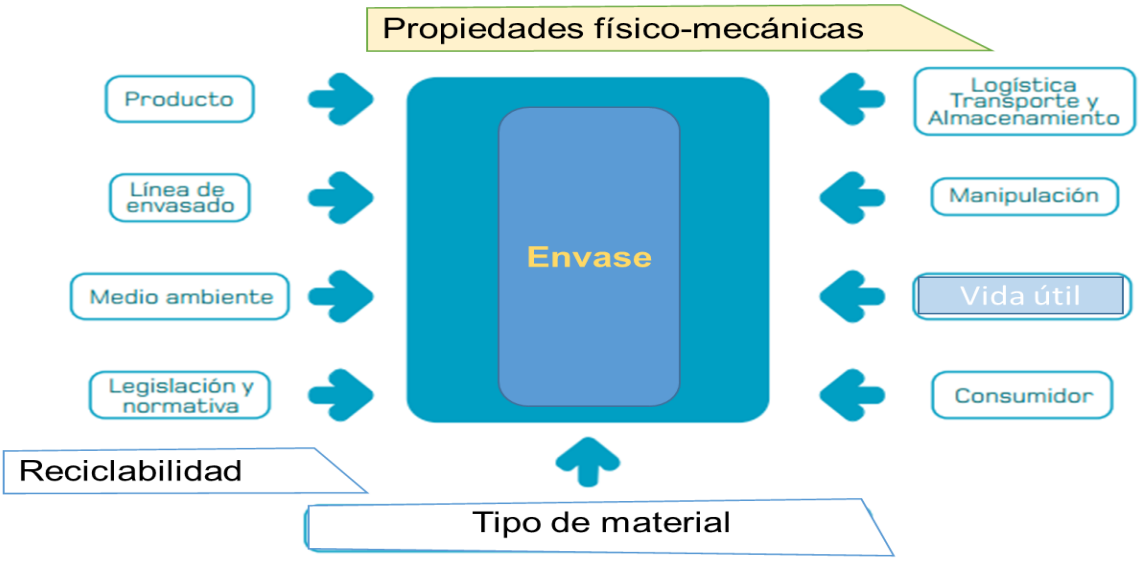


Figura 2. Condiciones a las que son expuestas los envases.

Las propiedades ópticas, tales como la opacidad y transparencia, son dos factores que influyen sobre la conservación de la calidad de los productos, ya que la radiación estimula cambios oxidativos y auto-oxidativos de las grasas y aceites, modificación de proteínas y desintegración de vitaminas, como la vitamina C (Bossett *et al*., 1994). A longitudes de onda de 410-450 nm se ha encontrado decoloración de mayonesas (Lennersten y Lingnert, 2000); a 405 y 436 nm modificación en la coloración del queso (Mortensen *et al*., 2003) y a longitudes menores de 455 nm se ha registrado que se inician reacciones de oxidación de la riboflavina (Sattar *et al*., 1977; Tagliaferri, 1989). De la misma forma, la permeabilidad a los gases y vapor de agua, misma que es función de la naturaleza tanto del polímero (espesor, cristalinidad y relación masa volúmen) como del gas (tamaño de molécula, presión y temperatura) y de la interacción gas-polímero, pero también de factores externos (temperatura y presión) (Klopffer y Flaconneche, 2001; Rodríguez, 2004). El punto clave consiste en que el material

del envase no debe ceder al alimento componentes del mismo que comprometan su integridad (propiedades nutricionales, microbiológicas y organolépticas), pero tampoco debe permitir que el alimento pierda algún componente minoritario; como los aromas (Figura 3, Meneses y Valenzuela, 2008; Mendez y Cárdenas, 2010). Por lo anterior, estas propiedades deben ser consideradas en la selección del material de envase (Drake *et al.,* 2004). Finalmente, todas las propiedades que presentan los polímeros deben ser evaluadas y definidas en torno a las normas estándares establecidas para la caracterización de polímeros, cuyo objeto es definir las caracteristicas del envase (Johnson y Demorest, 1997; Navarro *et al.*, 2007).

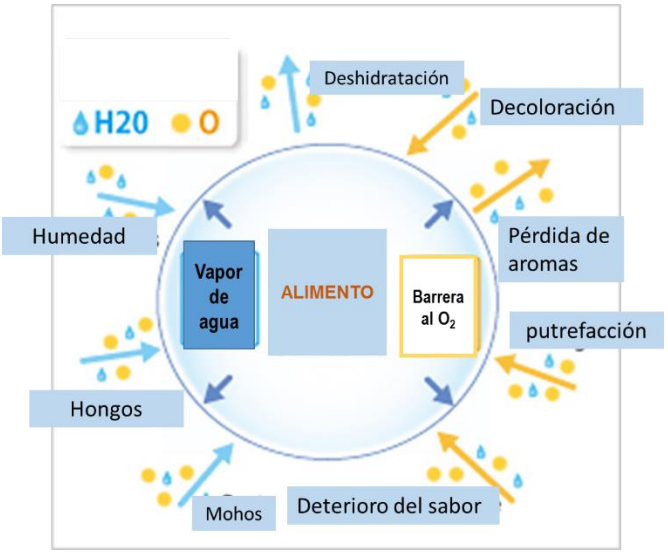


Figura 3. Influencia de la permeabilidad del polímero al alimento. Adaptado de Pitt y Hockin (2009).

I.2.2 Problemática de los polímeros convencionales

Los plásticos juegan un rol importante en nuestra vida formando parte de productos textiles, electrónicos, productos de cuidado de la salud, empaques para alimentos, entre otros. En 2010, se reportó el uso de 31 mdt de plásticos en EUA, de los cuales 14 mdt fueron destinados a la fabricación de empaques (USEPA, 2010). En 2009, la producción global de plásticos excedió los 260 mdt (Thompson *et al*., 2009), lo cual indica un consumo anual promedio de aproximadamente 440 kg por persona (Hottle *et al.,* 2013). En México, se calcula que anualmente el

consumo de plásticos por persona es de 49 kg y alrededor del 11 % son envases (INECC, 2007).

Si bien es cierto que los plásticos son ampliamente útiles en nuestra vida, estos polímeros son derivados del petróleo y de acuerdo con la agencia de protección ambiental (EPA), contribuyen el 12 % en peso de la basura municipal y solo 7 % es recuperado, pero no precisamente reciclado (USEPA, 2010). El 93 % de estos plásticos son incinerados o terminan en lugares de desecho y el 12 % no es ni recuperado ni reciclado y los residuos permanecen inalterables por mas de 100 y hasta 500 años (Ortíz-Hernández, 2013). Cabe señalar que 1 kg de plástico produce 2.8 kg de dióxido de carbono (EIA, 2011). Debido a lo anterior, resulta de gran interés para la industria del plástico reemplazar los polímeros convencionales por otros que causen un menor impacto ambiental, especialmente para aplicaciones de envase y embalaje. Y ante ello, la industria del envase se ha enfocado en el desarrollo de materiales que cumplan con ésta característica, mediante la generación de materiales poliméricos biobasados (Mohanty *et al*., 2002). Materiales que bajo las premisas de biodegradabilidad y compostabilidad deben ser estandarizados en EUA de acuerdo a las normas de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés); Especificación estándar para plásticos biodegradables usados como recubrimientos y otros sustratos compostables (ASTM D6868-03), Especificación estándar para plásticos compostables (ASTM D6400-04) o bien el método estándar para la determinación de la biodegradación aeróbica de materiales plásticos bajo condiciones de compostaje controlado (ASTM D5338-98 (2003), respectivamente. Van

I.2.3 Biopolimeros como materiales de empaque

Los materiales biobasados para empaques pueden ser clasificados según su composición química, orígen, método de síntesis, importancia económica, aplicación, etc. Sin embargo, una forma tradicional de clasificarlos es en función de su desarrollo histórico, en tres generaciones: 1ª generación; materiales biobasados de LDPE con 5-15 % de almidon y aditivos auto y prooxidativos; 2ª

generación: mezcla de LDPE con 40-75 % de almidon gelatinizado y copolímeros de alcohol polivinílico (PVOH) o acetato de vinilo; y 3ª generación: materiales biobasados totalmente obtenidos directamente de biomasa, por síntesis química a partir de monómeros de biomasa o bien, obtenidos por organismos genéticamente modificados (OGM) (van Tuil *et al.,* 2000).

Los materiales de tercera generación son los materiales de mayor importancia, debido a que, por su origen, su descomposición es total y no compromete las emisiones de dióxido de carbono al ambiente (Patel y Arayan, 2005). En la Figura 4 se presenta esquemáticamente la clasificación de los materiales de tercera generación.

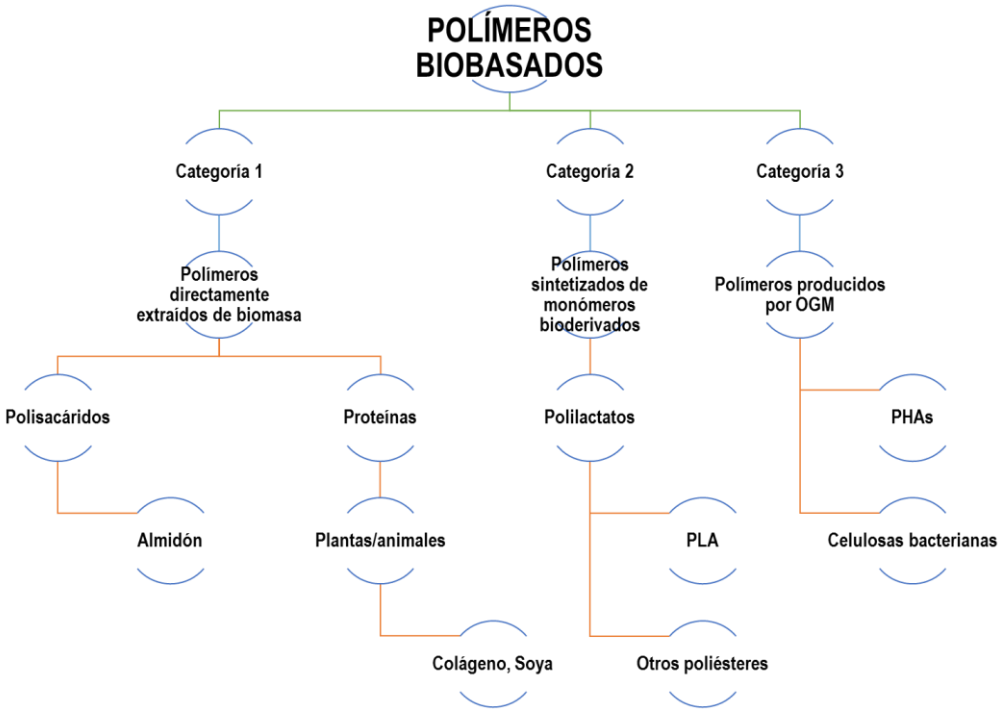


Figura 4. Clasificación de los polímeros biobasados de tercera generación. Adaptado de vanTuil *et al.* (2000).

Por su parte, Remar (2011) señala que la Asociación Europea de Bioplásticos (European Bioplastics) clasifica éstos materiales en dos categorías principales: 1) plásticos procedentes de biomasa (de recursos renovables) y 2) polímeros

biodegradables que cumplen con los criterios científicos con base en las normas de biodegradabilidad y compostabilidad EN 13432 (2005), EN 14995 (2007), ISO 17088 (2008) o ASTM D-6400 (2004).

Ante la gran aceptación que tienen los biopolímeros a nivel comercial, el consumo global de polímeros biobasados se encuentra en constante crecimiento. En 2005, el consumo de estos materiales fue estimado en 79,800 ton (44,800 almidón y 35,800 PLA). En 2010, ascendió a 180,000 ton (89,200 almidón, 89,500 PLA). En 2012, éste fue de 1.4 mdt aproximadamente y en 2015 de 1.9 mdt. Además, se espera un incremento de tres veces la producción para el 2018 (European Bioplastics, 2014), siendo el sector del envase quien demanda 39 % de la producción total (Platt, 2006).

I.2.3.1 Ácido poliláctico (PLA)

El PLA es un biopolímero de segunda categoría ubicado en la tercera generación de materiales biobasados (van Tuil *et al.,* 2000), es también el biopoliester de mayor aceptación comercial y producido a gran escala (Inkinen *et al.*, 2011). Este polímero puede ser producido a partir de la fermentación de la glucosa obtenida a partir de almidones de diversas fuentes como el maíz o trigo, de lactosa del suero o bien, de sacarosa proveniente de melazas (Robertson, 2008).

El ácido láctico (ácido 2-hidroxipropanoico) es su molécula precursora (Figura 5) y es una de las moléculas ópticamente activas mas pequeñas; presenta isomería en forma L (+) o D (-) o bien su combinación (Huang, 2005). El láctido es formado mediante la condensación de dos moléculas de ácido láctico que dan lugar a la combinación de L-láctido (dos moléculas de ácido L-láctico), D-láctido (dos moléculas de ácido D-láctico) y mesoláctido (una molécula combinada de L y D-láctico). El PLA es obtenido por dos vías (Figura 5); condensación directa del ácido láctico o por apertura de anillos del dímero láctido, reportado por DuPont en 1932 (Södergård y Stolt., 2002).

La producción de PLA presenta numerosas ventajas: puede ser obtenido a partir de fuentes renovables agrícolas como el maíz y papa; su producción consume dióxido de carbono; hay un ahorro de energía significativa; el material obtenido es reciclable y compostable; puede ayudar a mejorar la economía agrícola y las propiedades del material pueden ser manipulados mediante la conformación del polímero (Amass *et al.*, 1998; Siracusa *et al.,* 2008).

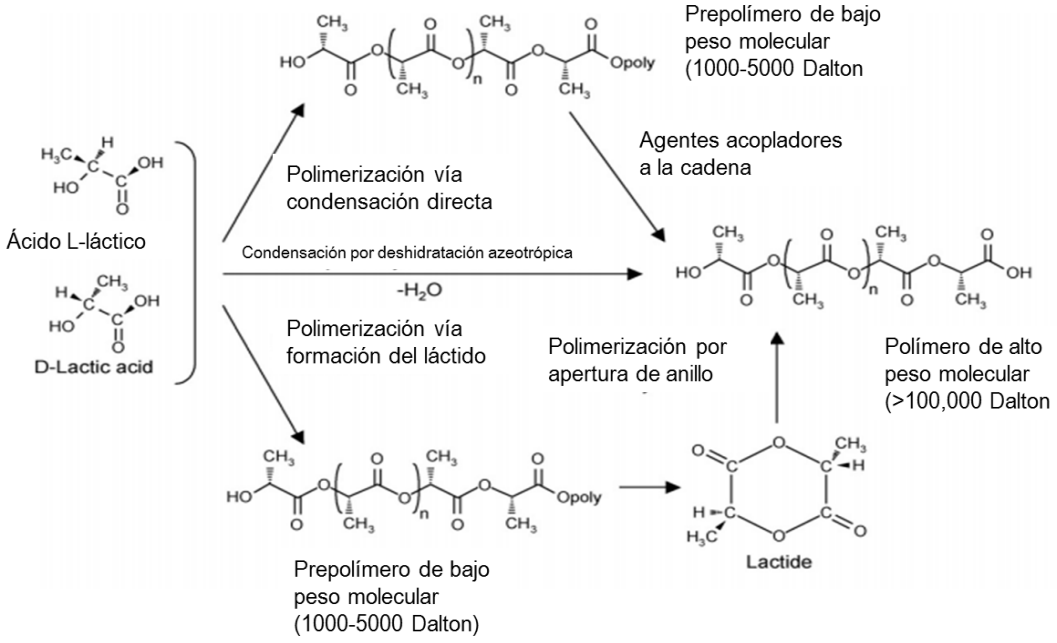


Figura 5. Estructura del PLA y su monómero ácido láctico L y D. Adaptado de Auras *et al. (*2004a).

I.2.3.1.1 Características

Es un material altamente transparente y rígido con relativamente baja tasa de cristalización (similar al PET) y buena barrera a aromas; cualidad que lo convierte en un candidato prometedor en la fabricación de películas, contenedores termoformados y soplados (Inkinen *et al.,* 2011). Sin embargo, algunas propiedades características del PLA como la baja estabilidad térmica, baja temperatura de transición vítrea (Tg), baja barrera a los gases y vapores, así como baja ductilidad, son un tanto inadecuados para aplicaciones de empaques (Hwang *et al.,* 2013), pero sobre todo, la fragilidad del material (Cuadro 2).

Cuadro 2. Propiedades físicas del PLA.

Tg (°C)	40-70
Tm (°C)	130-180
Módulo de Young (GPa)	3.5
Resistencia tensil (MPa)	48-53
Porcentaje de cristalinidad (xc)	29.0±0.5
OTR (c^3 m^{-2} $día^{-1}$)[a]	56.33±0.12
OPC (kg m m^{-2} $día^{-1}$)	4.33E-18 ± 1.00E-19
WVTR (g m^{-2} $día^{-1}$)[a]	15.30±0.004; 66
WVPC (kg m m^{-2} s^{-1} Pa^{-1})	1.34E-14E-17

[a]= Espesor a 20.0 ± 0.2 μm; Tm=Temperatura de fusión; OTR=Tasa de transmisión de oxígeno; OPC= Permeabilidad al oxígeno; WVTR=Tasa de transmisión al vapor de agua; WVPC= Permeabilidad al vapor de agua. Fuente: Auras *et al.,* 2006 y Plackett *et al*., 2006.

I.2.3.1.2 Usos, aplicaciones y estudios recientes

En años recientes, se han implementado técnicas para mejorar las propiedades de este biopolímero mediante el uso de nanorrellenos lamelares de silicatos (Fukushima *et al.,* 2009; Gámez-Pérez *et al.,* 2011; Lagaron *et al.*, 2011 y Picard *et al.,* 2011). En este sentido, se han mejorado significativamente las propiedades mecánicas, de barrera a los gases y propiedades ópticas (Rhim *et al.,* 201o). Estrategias encaminadas a disminuir la fragilidad del PLA son principalmente el uso de mezclas entre el PLA y otros polímeros cuyas condiciones de procesado son similares. Cabedo *et al.* (2006) estudiaron la mezcla de PLA con policaprolactona (PCL), un polímero biodegradable semicristalino, obteniendo un material con baja fuerza tensil y alta elongación a la rotura.

El PLA ofrece una alternativa sustentable para el empacado de alimentos en respuesta a la demanda del mercado dirigido hacia el uso de recursos más

renovables (Hughes *et al.*, 2012). Además de estar aprobado por la FDA debido a su composición (Langer y Vacanti, 1993). Estudios de migración de componentes del PLA han sido realizados y se ha concluido que las concentraciones de ácido láctico que migran al alimento desde el empaque son mucho más bajas que las comúnmente usadas en ingredientes alimentarios (Conn *et al.,* 1995). El PLA ha sido empleado en polímeros de empaques para productos de corta vida de anaquel con aplicaciones como contenedores, tazas, películas de recubrimiento, películas laminadas y también se han desarrollado empaques termoformados para frutos y vegetales frescos (Natureworks, 2003).

I.3 Envases activos (EA)

En épocas recientes, se ha utilizado la interacción que ocurre entre el envase y el alimento como una ventaja para el desarrollo de una nueva gama de materiales que dan lugar a la elaboración de envases denominados “envases activos”, también designados como tecnologías emergentes (Ozdemir y Floros, 2004; Chen y Brody, 2013).

I.3.1 Definición

Se conoce como EA aquel cuyo material de elaboración aprovecha la interacción del sistema alimento-envase-entorno actuando de forma coordinada para mejorar la calidad y salubridad del alimento envasado, extender su vida útil e incluso, mejorar las propiedades sensoriales del mismo (Catala y Gavara, 2001; Nettles, 2002; Jamshidian *et al.,* 2010). El concepto de “envasado activo” no es nuevo, en la antigüedad algunas poblaciones indígenas de países cálidos ya se utilizaba la técnica de recubrir productos típicos alimenticios con hojas y, de este modo, el “envase” representado por hojas, aportaba enzimas y compuestos como agentes antimicrobianos o aromas que mejoraba las propiedades organolépticas e incluso extendía su vida de anaquel (López-de-Dicastillo *et al.,* 2010).

I.3.2 Características y modo de acción de los polímeros activos

La utilización de los materiales poliméricos para el desarrollo de envases activos es precisamente el aprovechamiento positivo de los procesos de transferencia de masa (migración, sorción y permeabilidad); que ocurre entre el

polímero y el ambiente o producto contenido, para que en lugar de ceder sustancias indeseables se ceden sustancias benéficas (Gómez-Estaca *et al.,* 2010). Este fenómeno de transferencia de masa (transporte de gases, vapor de agua y otras moléculas de bajo peso molecular como componentes del aroma alimentario, residuos y/o aditivos) conlleva a cambios químicos, nutricionales y sensoriales favorables en el alimento envasado (Gavara y Catalá, 2002; Dury-Brun *et al.,* 2007).

Con el EA se trata de corregir las deficiencias del sistema de conservación con diversas formas de actuación, ya sea sobre la composición de la atmósfera interior o con sustancias que emiten o retienen gases y vapores, o bien modificando la composición y/o características del producto, liberando sustancias de acción positiva sobre el alimento o absorbiendo/reteniendo componentes indeseables (Figura 2, Gómez-Estaca *et al.,* 2010).

Las sustancias incorporadas intencionalmente, ya sea en la matriz polimerica o de forma independiente en el envase (en forma de sacos o bolsas), son las responsables del efecto positivo en la conservación de las características definidas en el alimento durante su vida de anaquel, por lo que sus características deben ser consideradas al ser agregadas (Gómez-Estaca *et al.,* 2010). La liberación del compuesto activo es dependiente de factores como: la composición del polímero, la cristalinidad, la masa molar, la relación de superficie a volumen y el entorno donde se libera (Auras *et al.,* 2004). La Figura 6 describe esquemáticamente los procesos de transferencia de masa que se establecen en el sistema entorno-envase-alimento:

i) Permeación o transferencia de componentes volátiles (componentes del aroma, vapor de agua y gases) a través del polímero, del exterior al interior y viceversa.
ii) Sorción o retención de componentes del alimento en las paredes del envase.
iii) Migración o liberación de componentes volátiles y no volátiles del material polimérico al alimento (Dury-Brun *et al*., 2007; Han, 2005; Lee *et al*., 2008).

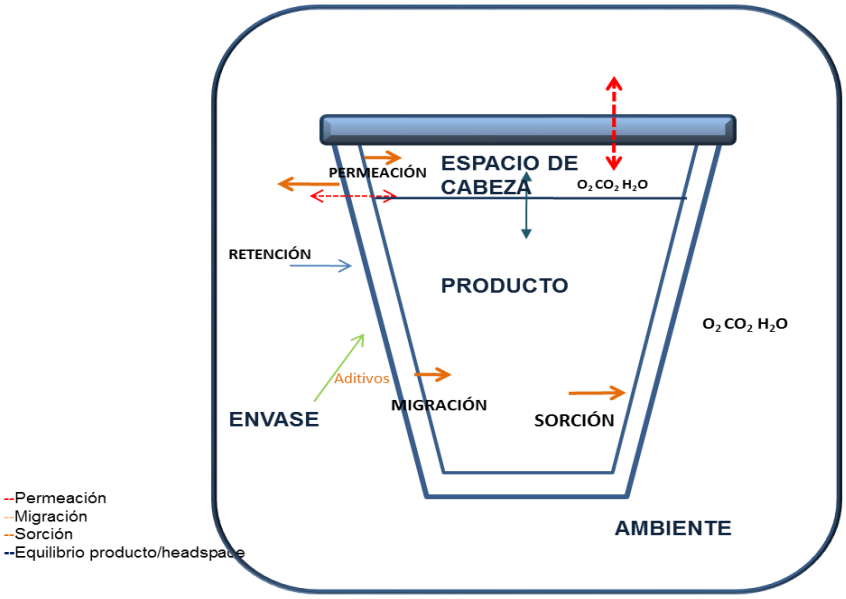


Figura 6. Procesos de transferencia de masa que se establecen en un sistema ambiente//envase//alimento. Adaptado de Arrieta, (2014).

La migración es un proceso de difusión molecular descrito por la segunda ley de Fick y comprende dos parámetros básicos derivados de la difusión. La primera es el coeficiente de difusión (D), que dicta con que velocidad se difunde el migrante (antioxidante, compuesto activo en general). El segundo es el coeficiente de partición ($K_{p.s}$), que dicta cuánto antioxidante se difunde cuando la migración alcanza el equilibrio entre envase y alimento o simulante (Dury-Brun *et al*., 2007).

I.3.3 Tipos de envases activos

El concepto de EA incluye modificadores de las propiedades: barrera; mediante la incorporación de reguladores de humedad (Powers y Calvo, 2003) y adición de SCA en sacos, etiquetas, tapas e incorporados en la matriz polimérica (Harima, 1990; Idol, 1997; Vermeiren *et al*., 2003); reguladores de dióxido de carbono mediante la absorción de etileno y absorción de aromas (Linssen *et al*., 2003; Vermeiren *et al.,* 2003); incorporación de agentes antimicrobianos (Labuza y Breene, 1989; Rooney, 1995; Han, 2000; Cutter, 2002; Suppakul *et al.,* 2003; Han, 2005; LaCoste *et al*., 2005); sistemas basados en aditivos antioxidantes, vitaminas, saborizantes y colorantes, bajo la premisa de mejorar y extender la vida de anaquel del producto (Álvarez, 2000; Del Nobile *et al.,* 2009; Gómez-Estaca *et*

al., 2009; Limbo *et al.,* 2013; Bolumar *et al.,* 2011). Estos compuestos activos responsables de la modificación de las propiedades fisicoquímicas del alimento, están precisamente dirigidos a la protección de los componentes sensibles a ser alterados por reacciones químicas indeseables (oxidación) durante la vida de anaquel y que son clave en la calidad y caducidad del mismo (Lupano, 2013).

I.3.3.1 Materiales activos antioxidantes en envases activos

I.3.3.1.1 La oxidación en alimentos y los antioxidantes

La oxidación es una reacción química que consiste en la pérdida de electrones que son cedidos por una molecula a otra que pasa a un estado reducido (Figura 7, Atkins *et al.,* 2008). Este fenómeno conlleva a la alteración de las propiedades intrínsecas del alimento, mediante la aparición de olores y sabores anómalos, cambios de color y textura, asi como descenso del valor alimenticio al perderse algunas vitaminas y ácidos grasos poliinsaturados (Min y Boff, 2002; Lupano, 2013).

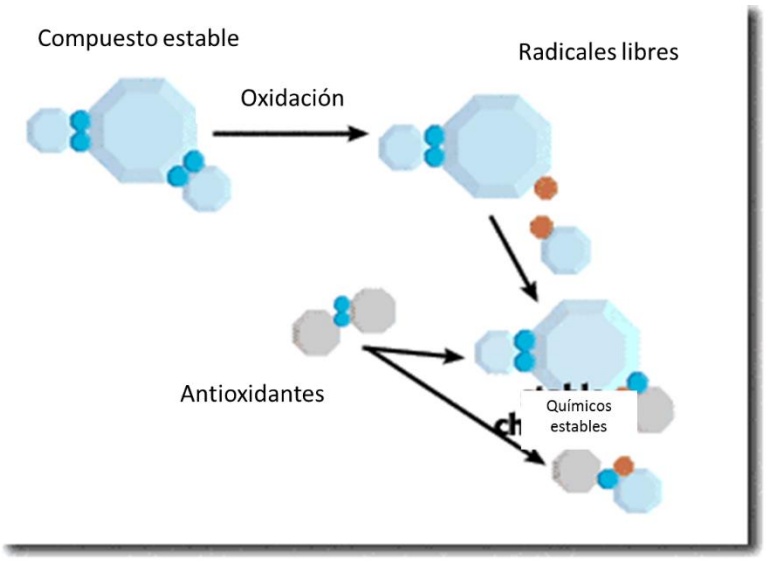


Figura 7. Reacción de oxidación. Adaptado de Guo *et al.* (2010)

Por lo anterior, el uso de antioxidantes tiene un interés especial tanto en los alimentos como en los materiales poliméricos destinados a envases alimentarios, debido a que evitan la degradación termo-oxidativa del polímero durante su procesado (Jamshidian *et al.,* 2010; Guo *et al.,* 2010) y retardan o evitan

reacciones de oxidación en alimentos protegiendo sus características fisicoquímicas (Robards *et al.,* 1999; Becker *et al.,* 2004).

El BHT (E-321) es un antioxidante sintético que se utiliza para proteger las grasas y es utilizado junto con el hidroxibutilanisol (BHA). Sin embargo, presentan limitaciones legales. La salubridad de los antioxidantes sintéticos es cuestionada y por consiguiente, existe gran interés en la sustitución de estos compuestos por antioxidantes de origen natural, y con ello, el desarrollo de formulaciones de polímeros con antioxidantes naturales no tóxicos ha cobrado especial interés en los últimos años (Peltzer *et al.,* 2007; Dopico-Garcia *et al.,* 2011).

Los tocoferoles (E306-309), en particular α-tocoferol (vitamina E), son antioxidantes liposolubles naturales que se emplean en alimentos grasos (Lattanzio *et al.,* 1989; Borek-Wajciechowska, 2008; Seppanen *et al.,* 2010) y son ampliamente utilizados en la industria alimentaria como aditivo que evita reacciones de oxidación indesaeadas en los alimentos (Esterbauer *et al.,* 1991; Min y Boff, 2002).

El envasado al vacío o atmosferas modificadas en combinación con envases alta barrera a gases y radiaciones, o la adición directa de antioxidantes al alimento son las soluciones más comúnmente utilizadas en la industria (Becker *et al.,* 2004). El control de la oxidación mediante la adición directa de antioxidantes al alimento no siempre es efectivo. Una opción alternativa innovadora propuesta por algunos autores que puede ofrecer buenos resultados, es el uso de envases activos antioxidantes (Pereira de Abreu *et al*., 2011; Camo *et al.,* 2011; Barbosa-Pereira, *et al.,* 2014). Esta tecnología consiste en que las sustancias con dicha capacidad se incorporan al propio material de envase, con la intención de que se liberen migrando al alimento de forma controlada con una cinética apropiada (Figura 8). La ventaja de dicha liberación se produciría en la superficie del alimento, que normalmente es la parte más afectada por la oxidación (Bolumar *et al.,* 2011 y 2016).

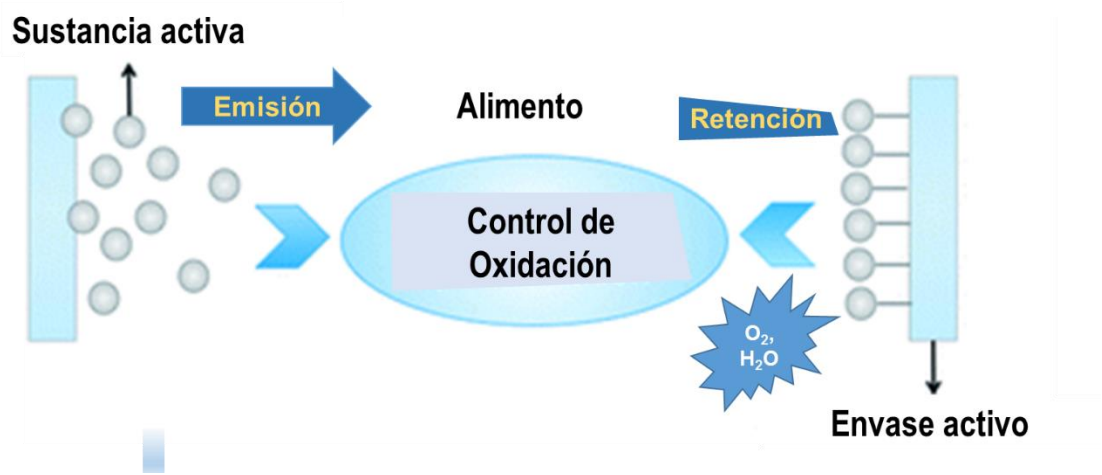


Figura 8. Esquema de un envase activo antioxidante. Adaptación de Tian *et al.* (2013).

Estudios sobre EA antioxidantes se han centrado en la migración de los antioxidantes sintéticos, como el BHT y BHA (Huang y Weng, 1998; Tawfik y Huyghebaert, 1999; Wessling *et al*., 2001 y Soto-Valdez *et al.,* 2011). Torres-Arreola *et al.* (2007) también estudiaron el retardo de la peroxidación lípidica y desnaturalización de proteínas mediante la incorporación de BHT en LDPE. Wessling *et al.* (1998), publicaron un trabajo de liberación del antioxidante BHT desde películas de PE a simuladores de alimento graso y comprobaron la estabilidad oxidativa a nivel de migración y actividad antioxidante de estos elementos.

Investigaciones recientes se centran en la sustitución de antioxidantes sintéticos por compuestos naturales debido a los potenciales riesgos que presentan, ante ello se han desarrollado películas para envases con antioxidantes naturales, tales como ATOC (Manzanarez-López *et al.,* 2011; Zhu *et al*., 2012; Zhu *et al.,* 2013), carvacrol (Peltzer *et al*., 2009), timol (Park *et al*., 2012), cinamaldehído (Hu et al, 2012) y sesamol (Zhu *et al*., 2013) o extractos naturales ricos en antioxidantes del aceite esencial de citronela (Licciardello *et al*., 2012; Pereira de Abreu *et al*., 2010).

Graciano-Verdugo *et al.* (2010) estudiaron la liberación del antioxidante ATOC desde películas de LDPE hacia el aceite de maíz y comprobaron su efectividad a nivel actividad antioxidante y de migración. Otro estudio realizado por Hwang *et al.* (2013), acerca de la migración de ATOC y resveratrol desde películas de PLA lineal utilizando simuladores de alimentos, encontraron que es posible la migración, aunque las propiedades físico-mecánicas del polímero son afectadas (reducción de Tg). Soto-Valdez *et al.,* (2011), indicaron que la incorporación de aditivos antioxidantes naturales a polímeros permite su liberación y distribución continua durante el almacenamiento de leche deshidratada, extendiendo su vida de anaquel al disminuir la lipoperoxidación.

I.3.3.2 Materiales barrera al oxígeno en envases activos

I.3.3.2.1 El oxígeno y los materiales barrera en polímeros para la conservación de alimentos

Los alimentos están sujetos a perder nutrientes, sabores y pigmentos, o bien, sufrir reacciones de oxidación y enranciamiento (Robertson, 2006). Los EA con SCA disminuyen la concentración en el espacio de cabeza por debajo de 0.01 %, retardando la oxidación, cambios de color, crecimiento de levaduras y hongos que pueden ocurrir durante la vida de anaquel del producto (Smith *et al*., 1990; Andersen y Rasmussen, 1992; Abe, 1994; Hurme *et al*., 1995; Randell *et al*., 1995).

La tecnología de SCA está basada en la oxidación o combinación de uno o más de los siguientes componentes: hierro (Fe), ácido ascórbico, polímeros foto-sensitivos, enzimas, entre otros (Cruz *et al.,* 2007; Ozdemir y Floros, 2004). Estos compuestos son y deben ser capaces de reducir el oxígeno a valores por debajo del 0.01 %, que comparados con sistemas convencionales o inyección de gas inerte interno en atmosferas modificadas (0.3-3 %), son más eficientes (Cruz *et al.,* 2007). Quizá uno de los SCA más conocidos y utilizados es a base de Fe como catalizador metálico (1 g reacciona con 300 ml de O_2) (Labuza, 1987; Nielsen,

1997; Vermeiren *et al.,* 1999). Sin embargo, también se han desarrollado SCA no metálicos para aliviar el potencial de ser un contaminante de productos alimentarios y evitar interferencias durante la detección de metales en la línea de producción (Abe, 1994; Day 2003). Entre los secuestradores se encuentran incluídos aquellos agentes orgánicos reductores como el ácido ascórbico, sales de ascorbato o catecol, e incluso, sistemas enzimáticos como la glucosa oxidasa o etanol oxidasa (Day, 2003). Estructuralmente el componente SCA en el empaque puede encontrarse en forma de almohadillas, sacos, etiquetas, incorporados en la matriz polimérica, tarjetas, concentrados e incluso en los cierres, como forros (Suppakul *et al.,* 2003, Charles *et al*., 2006). Farkas (1998) incorporó Fe en polvo en LDPE y Cryovac Corporation desarrolló una película secuestradora de oxígeno capaz de superar los efectos negativos de los materiales que contienen Fe, obteniendo un material en el que estas sustancias son impalpables al ojo del consumidor, y además, su actividad se inicia a través de la radiación ultravioleta (Farkas, 1998; Lopez-Rubio *et al*., 2004).

I.3.3.2.2 Requerimientos para ser utilizados en envases activos

El SCA debe ser seguro para el ser humano, absorber oxígeno a una velocidad apropiada, no producir sustancias tóxicas u olores y gases desagradables, ser compacto en tamaño y absorber una cantidad de oxígeno suficiente, además de ser económico (Nakamura y Hoshino, 1983; Abe, 1994; Rooney, 1995). Vermeiren *et al.* (2003) citan que el SCA debe ser seleccionado según el nivel de oxígeno en el espacio de cabeza del envase, concentración de oxígeno presente inicialmente en el alimento y la cantidad de este mismo elemento que será transportado del ambiente hacia el empaque durante el almacenamiento; así como también, la actividad de agua y vida de anaquel deseados.

I.3.4 Legislación en polímeros para envases activos alimentarios

El Reglamento de la Comisión Europea (CE) 1935/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo de 27 de octubre de 2004, establece las directrices sobre los tipos y requerimientos de los materiales y objetos destinados a entrar en

contacto con alimentos, con la finalidad de garantizar un elevado nivel de protección a la salud humana (Reglamento CE 1935/2004). El Reglamento 450/2009 de la Unión Europea sobre materiales y objetos activos inteligentes destinados a entrar en contacto con alimentos, define el EA y establece las exigencias que deben cumplir los materiales que conforman el envase para la comercialización en el mercado europeo. La sustancia activa que se libere al alimento deberá considerarse un ingrediente de acuerdo con el artículo 6 apartado 4 letra a) de la Directiva 2000/13 concerniente a la aproximación de las legislaciones de los estados miembros en materia de etiquetado y publicidad de los productos alimenticios (Directiva CE 2000/2013).

La verificación de la migración a partir de los materiales destinados a entrar en contacto con alimentos es realizada mediante ensayos de migración bajo condiciones controladas (FDA, 2007). Los ensayos de migración se llevan a cabo mediante una simulación de las condiciones reales de contacto entre el alimento y el objeto o envase y para ello, se emplean diferentes simuladores de alimentos atendiendo a sus propiedades químicas y físicas; ya sean neutros, ácidos, alcohólicos o grasos y se somete a las condiciones de procesado y almacenamiento (Síntesis de la Legislación de la Unión Europea, 2006; FDA, 2007).

II. JUSTIFICACIÓN

Existe una alta demanda de envases para mantener la integridad organoléptica, nutricional y fisicoquímica de los alimentos (principalmente color, sabor y condiciones microbiológicas). Los materiales con los que se fabrican estos envases no son inertes, debido a que permiten la migración de compuestos indeseados hacia el producto comprometiendo la salud del consumidor así como la generación de grandes cantidades de desechos plásticos. Por lo anterior, se buscan alternativas que permitan mitigar el impacto negativo al medio ambiente y a la salud, mediante la generación de nuevos materiales a partir de polímeros biodegradables, que sean inertes y funcionales. Como se mencionó en párrafos anteriores, la conveniencia de utilizar el PLA en la manufactura de materiales poliméricos con aplicación en envases para alimentos es que proviene de fuentes naturales y renovables, además, su monómero ácido láctico no es tóxico, por lo tanto, no compromete la salud del consumidor. Aunado a esto, la adición de compuestos como los SCA y antioxidantes en el mezclado posibilita la generación de una matriz polimérica activa que además de presentar alta barrera al O_2, permita la migración de los antioxidantes al alimento, con la finalidad de mantener la calidad bromatológica y sensorial de los mismos durante la vida de anaquel, reducir los riesgos de contaminación y dar valor agregado a los productos.

III. HIPÓTESIS

El empleo de compuestos activos (antioxidantes, secuestrador de oxígeno y estabilizador UV) en láminas de PLA, mejorará las características de barrera al oxígeno del polímero y permitirá la migración de aditivos antioxidantes en simuladores de alimentos.

IV. OBJETIVOS

IV.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar y evaluar láminas activas de PLA con aditivos antioxidantes y secuestrador de oxígeno para su aplicación potencial en envases de alimentos.

IV.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Procesar láminas de PLA y sus mezclas (PLA+BHT, PLA+ATOC, PLA+SCA y PLA+UV) mediante extrusión.
- Caracterizar las láminas extruidas mediante su desempeño físico-mecánico, comportamiento térmico, barrera al oxígeno y características morfológicas.
- Evaluar la difusión de los componentes activos; BHT y ATOC en simuladores alimentarios.

Estos objetivos se conceptualizan en el mapa mostrado en la Figura 9.

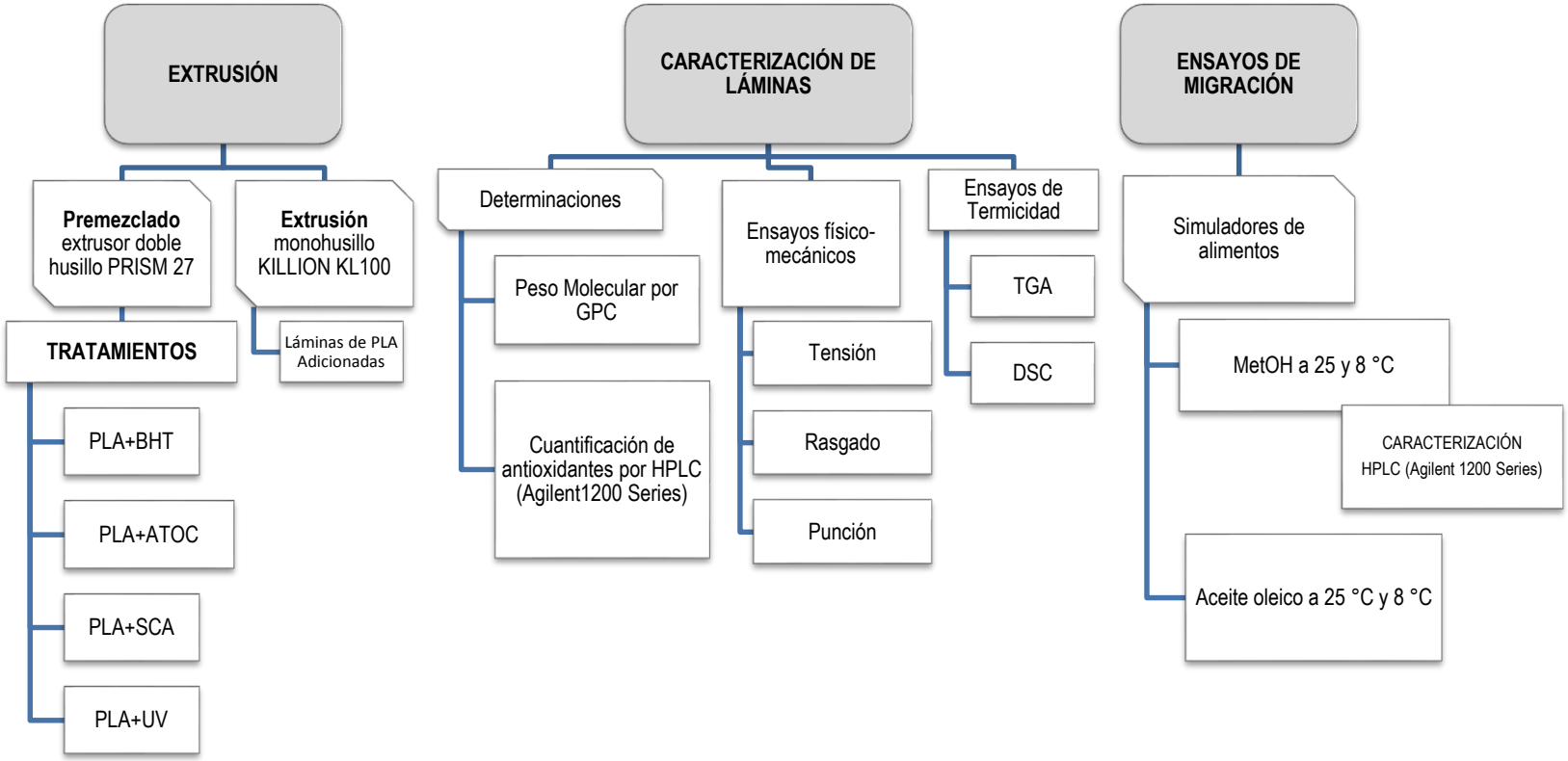


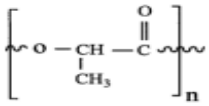
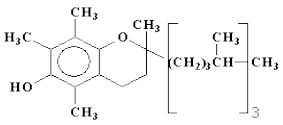
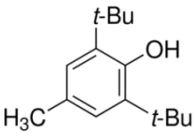
Figura 9. Mapa conceptual de los objetivos y las actividades realizadas durante el trabajo de tesis.

V. MATERIALES Y MÉTODOS

V.1 MATERIALES

Para el desarrollo de biopelículas de PLA se utilizaron los siguientes materiales: ácido poliláctico (matriz polimérica, Ingeo ® 2003D, fabricado por NatureWorks LLC, EUA); aditivo bloqueador de radiación UV (anti-UV, Stabilit® de ColorMatrix, Brasil); secuestrador de oxígeno (SCA) (scavenger Amosorb®, Amoco Chemicals, EUA); α-tocoferol (ATOC) (99 % pureza, de Sigma-Aldrich, EUA) y 2,6-diterbutil-4-metilfenol (BHT, ≥99 % pureza de Sigma-Aldrich, EUA). Las características químicas de todos ellos se muestran en el Cuadro 3.

Cuadro 2. Características de los materiales empleados en el desarrollo de láminas poliméricas.

Material / Propiedad	PLA	ATOC	BHT
Masa molar Mn ($g.mol^{-1}$)	$108*10^3$	472.74	220.35
Densidad a 25°C ($g.cm^3$)	1.4	0.952-0.956	1.05 g/cm^3 a 20°C
Punto de fusión/ ebullición	210°C	26°C 200-220°C	69-73°C 265°C
Estructura química		$C_{29}H_{50}O_2$ 	$C_{15}H_{24}O$ 

*PLA= ácido poliláctico, ATOC=α-tocoferol; BHT=Butil hidroxitolueno.

Además, se utilizaron otros reactivos durante los ensayos, todos ellos adquiridos en diferentes casas comerciales pero todos grado HPLC.

V.2 METODOLOGÍA

V.2.1 Evaluación de materiales empleando diversas técnicas, equipos y metodologías.

V.2.1.1 Peso molecular

Se midió el peso molecular y su distribución en PLA virgen mediante la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando un cromatógrafo (Waters 2695, Alliance, EUA), acoplado a un detector de índice de refracción (Waters, 2414, EUA). Como fase móvil se utilizó cloroformo grado HPLC con un flujo de inyección de 1 ml/min. Para las determinaciones, se pesaron 15 mg de cada muestra de PLA y se disolvieron en 10 ml de 1,2,4-triclorobenceno por 12 h a 70 °C. Cada solución se pasó a través de filtros de Nylon de 0.2 μm para eliminar el material insoluble. Estas soluciones se inyectaron en el equipo bajo las condiciones anteriormente mencionadas. Se utilizaron las constantes de calibración para PS y PE en 1,2,4-triclorobenceno a 140 °C. La curva de calibración fue construida con base en 10 estándares de PS, cuyos pesos moleculares varían desde 1,950 hasta 3,250,000 preparados bajo las mismas condiciones que las muestras.

V.2.1.2 Análisis térmico

Con la finalidad de conocer y entender el efecto térmico en el PLA de los aditivos SCA, BHT, ATOC y UV, se analizaron las transiciones térmicas de los materiales mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA), según se describe en los apartados siguientes.

V.2.1.2.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se empleó un equipo para DSC (modelo MDSC 2920 de TA Instruments, EUA), siguiendo la metodología descrita por Fukushima *et al.,* 2009. Rapidamente, se utilizó una rampa de calentamiento-enfriamiento-calentamiento de 10ºC/min, con una alimentación de N_2 de 50 ml/min. Para ello, se colocaron entre 8-10 mg de muestra en una cápsula de aluminio, que posteriormente fue sellada bajo presión. Esta cápsula se colocó en una de las platinas del equipo de DSC y en la otra se

colocó una muestra de indio, usado como estándar de temperatura y del flujo de calor. El intervalo de temperaturas fue de 0 a 200 ºC.

V.2.1.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Se determinó la pérdida de masa y la temperatura máxima de descomposición realizando un análisis TGA (modelo Q500 de TA Instruments, EUA) con rampa de calentamiento de 10 ºC/min, flujo de N_2 de 50 ml/min, desde temperatura ambiente hasta 600 ºC en atmósfera inerte, seguido de un calentamiento de 600 a 800 ºC bajo atmósfera de oxígeno para completar la combustión de residuos. Para ello, se usaron entre 8-10 mg de muestra (Fukushima *et. al*., 2009).

V.2.1.3 Determinación de la composición del aditivo secuestrador de oxígeno mediante análisis elemental cualitativo y semi-cuantitativo.

Se colocaron pellets del aditivo secuestrador de oxígeno Amosorb® en un crisol sobre un mechero bunsen hasta su conversión en cenizas. Posteriormente, se llevó a una mufla a 800 ºC durante una hora aproximadamente, para después colocarse en un desecador y posteriormente analizarse en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo con detector de rayos X (JEOL, modelo JSM-7401F, EUA). La distancia de trabajo para el microanálisis fue de 8 mm y el voltaje utilizado fue de 15 kV.

V.2.2 Procesado de láminas poliméricas de PLA adicionadas

Se procesaron láminas poliméricas de PLA adicionadas con sustancias activas antioxidantes (BHT y ATOC), barrera (SCA) y estabilizador UV, con el fin de evaluar el efecto de cada uno de los aditivos en el polímero a la vez de evaluar su desempeño como agente activo y en base a esto tomar criterios de decisión para su futuro uso en envases activos. Para ello, el trabajo se llevó a cabo en diversas etapas que a continuación se describen.

V.2.2.1 Preparación de material

V.2.2.1.1 Secado

El PLA es un polímero altamente higroscópico, por ello, el material en forma de pellets fue secado antes de su uso en estufa con recirculación de aire a 90 °C por 12 h, utilizando charolas de aluminio de 20 cm x 20 cm x 2 cm.

V.2.2.2 Preparación de *composites* de PLA + aditivos en extrusor doble husillo

Para facilitar el procesado de las láminas adicionadas con antioxidantes (AOX), UV y SCA en extrusor mono husillo, fueron preparados *composites* de PLA+AOX, PLA+UV y PLA+SCA previamente en un extrusor doble husillo *co*-rotatorio (Prism TSE 24 MC, Thermo Fisher, EUA) acoplado a un alimentador (modelo ZS-B, Coperion, Alemania), equipado con un cabezal estándar y un dado de dos filamentos. La configuración de husillos fue en modo transporte para minimizar la fricción. Las temperaturas utilizadas fueron 110 °C en zona de alimentación y 190 °C en las zonas subsecuentes y la velocidad del extrusor fue 100 rpm. Como sistema de pos-extrusión se utilizó un baño de enfriamiento mediano a la salida del dado y un peletizador (Accrapak modelo 750-3L, EUA). La Figura 10, representa las operaciones realizadas en la fabricación de *composites* de PLA+aditivos.

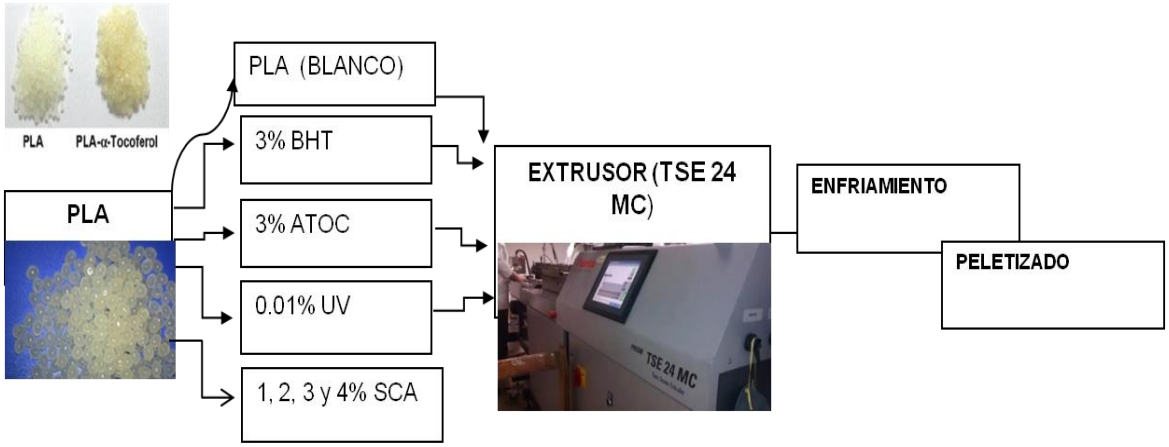


Figura 10. Preparación de *composites* de PLA+aditivos.

Los diferentes tratamientos probados, quedaron establecidos según lo especificado en el Cuadro 4. Los diferentes *composites* de PLA+aditivo a la concentración respectiva (Cuadro 5), se prepararon mezclando el PLA y el aditivo manualmente, cada uno por separado en bolsas de PE antes de ser introducidos a la tolva de alimentación del extrusor doble husillo. Tanto las mezclas como blancos que no contienen aditivo, fueron pasados por un extrusor doble husillo para homogeneizar el tratamiento térmico.

Cuadro 3. *Composites* de PLA+aditivo.

Material (g) / Formulación	PLA	ATOC	BHT	UV	SCA
BLANCO	100.00	---	---	---	---
PLA+BHT	100.00	---	3.00	---	---
PLA+ATOC	100.00	3.00	---	---	---
PLA+UV	100.00	---	---	0.01	---
PLA+SCA 1 %	100.00	---	---	---	1.00
PLA+SCA 2 %	100.00	---	---	---	2.00
PLA+SCA 3 %	100.00	---	---	---	3.00
PLA+SCA 4 %	100.00	---	---	---	4.00

PLA=ácido poliláctico; ATOC=α-tocoferol; BHT=Butil hidroxitolueno; UV= estabilizador UV; SCA=secuestrador de oxígeno.

V.2.2.3 Extrusión de láminas de PLA adicionadas con antioxidantes

Para conseguir láminas de PLA adicionadas extruidas; cada *composite* fue procesado en extrusor monohusillo (Killion modelo KL100, EUA), utilizando un perfil de temperaturas de 190, 200, 200, 200, 210 y 210 °C para las zonas 1, 2, 3, 4, “clamp ring”, adaptador y dado, respectivamente (Cuadro 5).

Cuadro 4. Láminas de PLA en mono y bicapa adicionadas con SCA, ATOC, BHT o UV.

Monocapa	**PLA+SCA**			
Capa de lámina	**Espesor de lámina (mm)**	**Material-aditivo**		**Tratamiento**
Capa a	0.25	SCA	0 %	PLA
		SCA	1 %	PLA+SCA1%
		SCA	2 %	PLA+SCA2%
		SCA	3 %	PLA+SCA3%
		SCA	4 %	PLA+SCA4%
Bicapa	**PLA+ADITIVO**			
Capa (a) Espesor (mm)	**Capa b Espesor (%)***	**Aditivo**	**% p/p**	**Tratamiento**
0.25	10 %	ATOC	3 %	PLA+ATOC10
		BHT	3 %	PLA+BHT10
		UV	0.01 %	PLA+UV10
		PLA		PLA
	20 %	ATOC	3 %	PLA+ATOC20
		BHT	3 %	PLA+BHT20
		UV	0.01 %	PLA+UV20
		PLA		PLA
	30 %	ATOC	3 %	PLA+ATOC30
		BHT	3 %	PLA+BHT30
		UV	0.01 %	PLA+UV30
		PLA		PLA
	40 %	ATOC	3 %	PLA+ATOC40
		BHT	3 %	PLA+BHT40
		UV	0.01 %	PLA+UV40
		PLA		PLA

*Espesor de capa b expresado en porcentaje respecto el espesor de capa a (0.25μm). PLA=ácido poliláctico; ATOC=α-tocoferol; BHT=Butil hidroxitolueno; UV= estabilizador UV; SCA=secuestrador de oxígeno.

V.2.2.3.1 Láminas en monocapa

A fin de estudiar el efecto del aditivo secuestrador de oxígeno sobre el PLA y al mismo tiempo el desempeño del material adicionado PLA+SCA, tanto en propiedades barrera como físico-mecánicas, fueron extruidas láminas de PLA+SCA en monocapa (Cuadro 5). Para ello, *composites* de PLA+SCA al 1, 2, 3 y 4 % p/p respecto al polímero, fueron agregados por separado a la tolva del extrusor mono husillo utilizando N_2 en la línea del extrusor para disminuir al mínimo reacciones que pudiesen ocurrir con O_2 degradando el material. Las láminas monocapa obtenidas fueron de espesor total de 0.25 mm. Estas láminas fueron almacenadas en contenedores de vidrio al vacío con argón y selladas perfectamente hasta su evaluación. Cabe mencionar que el desarrollo de estas películas fueron realizadas con dos finalidades: 1) evaluar el comportamiento PLA+SCA y 2) elegir la concentración entre 1-4 % de SCA que ocasionase mayor barrera al O_2 y vapor de H_2O, para obtener la concentración apta para complementar una capa externa en un contenedor a futuro, en caso de observarse respuesta positiva.

V.2.2.3.2 Láminas en bicapa

Las láminas en bicapa estuvieron constituidas por una capa a y una capa b adicionada (Cuadro 5). La capa a de espesor constante 0.25 mm fue diseñada de tal forma que, en futuros trabajos ésta pueda ser sustituida por la lámina PLA+SCA descrita en la sección anterior. Por otro lado, la capa b (capa funcional) fue diseñada para contener y liberar el compuesto activo ya sea ATOC, BHT ó UV y sus espesores variaron de 10 a 40 % respecto a la capa a. La metodología utilizada fue la siguiente: Se utilizaron dos extrusores doble husillo en forma tándem donde el extrusor 1 ó línea principal fue configurado a temperatura de 190, 200, 200, 200, 210 y 210 °C para las zonas 1, 2, 3, 4, “clamp ring”, adaptador y dado, respectivamente y a una velocidad de 100 rpm (ver Figura 11).

Por otra parte, el extrusor 2 ó secundario, fue configurado a las mismas temperaturas del extrusor 1 en las diversas etapas pero la velocidad varió desde 10, 20, 30 y 40 % respecto de la línea principal, esto para obtener capas de

espesores respectivos a los incrementos en rpm. Las láminas en bicapa obtenidas fueron evaluadas en espesor durante el proceso para asegurar la uniformidad a través de las placas y, finalmente, fueron etiquetadas y guardadas en oscuridad hasta su caracterización.

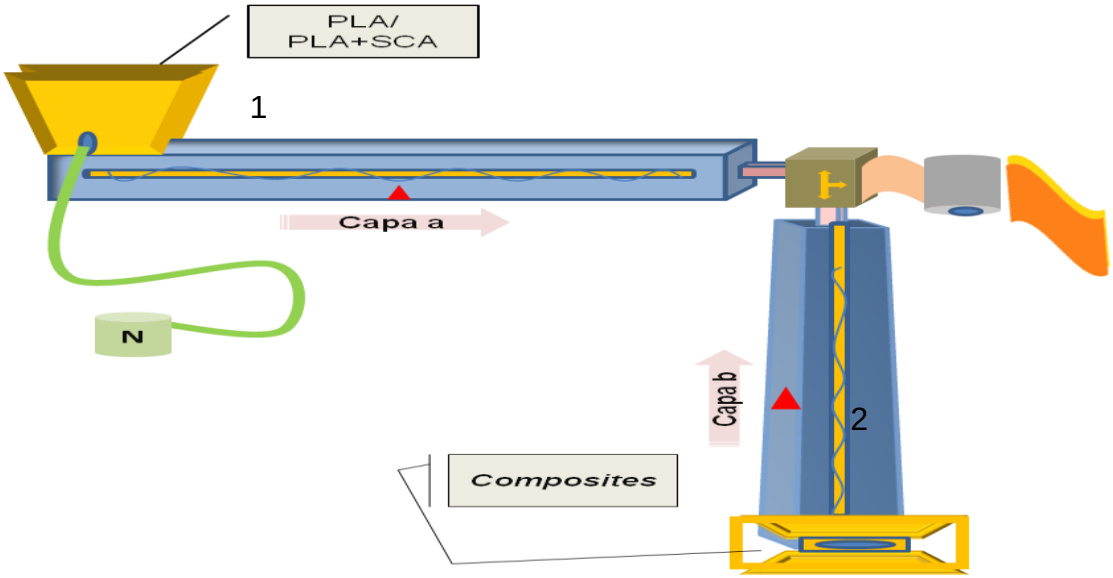


Figura 11. Configuración de extrusores doble husillo en forma tándem para el procesado de láminas de PLA adicionadas en bicapa.

V.2.3 Evaluación de láminas de ácido poliláctico adicionadas coextruidas y blancos extruidos usando diversas técnicas, equipos y metodologías.

V.2.3.1 Peso molecular

Para entender el efecto térmico ocasionado por el doble procesamiento del polímero, se midió el peso molecular y su distribución en PLA peletizado (después del doble husillo) y PLA en láminas (después del mono husillo), mediante la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC). El equipo y técnica utilizados se detallan en el apartado V.2.1.1

V.2.3.2 Análisis térmico mediante análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido

Con la finalidad de conocer y entender el efecto térmico en el PLA, los aditivos y su interacción; PLA-ADITIVOS, se analizaron las transiciones térmicas de los materiales mediante DSC y TGA. Las metodologías utilizadas fueron las mismas para evaluar las materias primas y se encuentran descritas en el apartado V.2.1.3. y V.2.1.4

V.2.3.3 Medición de las propiedades de barrera

V.2.3.3.1 Tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR)

Se evaluó la permeabilidad al vapor de agua en un aparato Permatran-W® (Modelo 1/50G Water vapor Permeability de MOCON, EUA) a 37.8 °C, con 100 % de humedad en la cámara de humedad y 10 % en la cámara seca, empleando un área de muestra de 50 cm^2 con un flujo de N_2 de alta pureza de 100 cm^3/min. El tiempo de acondicionamiento del equipo fue de 0.5 h. El método de prueba utilizado para este estudio fue F1249-2011 por triplicado.

V.2.3.3.2 Tasa de transmisión de oxígeno (OTR)

Se evaluó la permeabilidad al oxígeno de las formulaciones PLA+ADITIVOS en un aparato OX-TRAN® 2/21 (Oxygen Permeability con Módulo ST, MOCON®, EUA) a 23 ºC con 0 % de humedad, en un área de muestra de 100 cm^2 con flujo de N_2-H_2 de 20 cm^3/min y flujo de O_2 de 40 cm^3/min. El tiempo de acondicionamiento del equipo fue de 0.5 h, usando el método de prueba ASTM D3985-2010 por triplicado.

V.2.3.4 Propiedades físico-mecánicas

Las propiedades físicas y mecánicas de las láminas formuladas (PLA, PLA+BHT, PLA+TOC, PLA+UV y PLA+SCA) se evaluaron determinando la resistencia a la tensión, porcentaje de elongación y rasgado, en una máquina universal (Tinius Olsen modelo H10K, EUA). La punción se determinó en una máquina universal (Instron modelo 4301, EUA), tanto en dirección máquina (DM) como dirección transversal (DT). Previo a estos ensayos, las probetas para

tensión y punción fueron cortadas con guillotina y las de rasgado con un suaje estandarizado; el espesor de las probetas fue determinado con un calibrador de espesor con indicador de cuadrante digital (Mitutoyo serie 001547, Japón).

V.2.3.4.1 Resistencia a la tensión

La resistencia que las láminas en sus diferentes formulaciones presentaron a la elongación se evaluó según la norma ASTM D882-12, usando cinco probetas de cada tratamiento con dimensiones de 20 mm x 200 mm de longitud las que se acondicionaron durante 50 h a 23 ± 2 °C con 50 ± 5 % HR a 23 °C. Las determinaciones se hicieron utilizando una separación inicial de mordazas de 152.4 mm (6 pulg) y una tasa de velocidad de cruceta de 50.8 mm/min (2 pulg/min).

V.2.3.4.2 Resistencia al rasgado

La resistencia al rasgado se determinó mediante la norma ASTM D1004-13, en diez probetas tipo media luna de 10.16 cm ± 0.5 % de longitud con fractura dirigida a un ángulo de 90 ± 0.002 °, se acondicionaron durante 50 h a 23.0 ± 2.0 °C con 50 % ± 5 % HR. El ensayo se realizó usando una maquina universal (Tinius Olsen modelo H10K, EUA), con separación de mordazas de 25.4 mm y velocidad de 51 mm/min.

V.2.3.4.3 Punción

Se evaluó mediante la norma ASTM F1306, utilizando una máquina universal (Instron modelo 4301, EUA) acoplado con un dispositivo de penetración de cabezal hemisférico de 3.2 mm de diámetro. Para ello, fueron utilizadas cinco probetas de 12.7 x 12.7 cm acondicionadas durante 50 h a 23 ± 2 °C con 50 ± 5 % HR a 23 °C de espesor conocido.

V.2.3.5 Análisis morfológico de láminas extruidas y coextruidas de PLA

Las diversas formulaciones extruidas fueron analizadas morfológicamente para observar la compatibilidad de los aditivos tanto SCA como AOX en un microscopio electrónico de barrido (SEM TOPCON SM-510, EUA). Para ello, cada una de las muestras fue recubierta con una película conductora metálica de oro.

V.2.3.6 Extracción y cuantificación de antioxidantes BHT y ATOC

V.2.3.6.1 Extracción de antioxidantes residuales en láminas de PLA en bicapa

Las láminas coextruidas en cuya composición comprendían BHT y ATOC, descritas en el apartado V.2.3, fueron evaluadas para conocer la concentración residual de los antioxidantes al final del procesado, y con ello, verificar el porcentaje de pérdida. Para ello, se procedió a la metodología esquematizada en la Figura 12.

Figura 12. Metodología de la extracción de antioxidantes BHT y ATOC a partir de láminas de PLA en bicapa.

Para la extracción de ambos AOX, cuatro secciones de 6.0 cm^2 (1.0 ± 0.05 g) de PLA, PLA+BHT Y PLA+ATOC fueron tomadas y colocadas en 10 ml de metanol contenidos en viales ámbar de 50 ml. Las muestras fueron colocadas en un baño de agua a 40 °C por 12 h, en parrilla eléctrica (Labnet D0400, EUA)**,** con agitación intermitente utilizando un vórtex (CYAN, CL001-110, EUA). Finalmente, los AOX fueron analizados en las muestras mediante HPLC y cuantificados mediante la curva estándar correspondiente a cada aditivo descritos a continuación.

V.2.3.6.2 Cuantificación de antioxidantes

- **HPLC**

La cuantificación de antioxidantes BHT y ATOC en metanol se realizó por cromatografía líquida de alta presión (Agilent Technologies modelo 1200 Series, EUA), equipado con una bomba cuaternaria, detector de UV (Agilent Technologies modelo MWDVL 1260, EUA) a 277 nm y un inyector (Agilent Technologies modelo G1328B (Rheodyne 7725i), EUA) calibrado a 20 μL. La fase estacionaria consistió en una columna analítica (Agilent XDB-C18 Zorbax Eclipse, EUA) de 4.6 x 150 mm con tamaño de poro 5 μm y la fase móvil utilizada fue metanol grado HPLC (Fermont) al 100 %. Las condiciones de corrida quedaron definidas como sigue: velocidad de flujo 0.8 ml/min, temperatura de 25 °C, presión de 60-70 bares y volumen de inyección de 20 μL.

Los estándares para la curva de calibración de ambos antioxidantes fueron preparados en metanol grado HPLC a concentraciones de 1 a 375 μg/ml de BHT y ATOC, el tiempo de retención (Tr) quedaron establecidos a 2.7 ± 0.2 y 14.6 ± 0.8 min, respectivamente.

- **Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS)**

El análisis cromatográfico de ATOC y BHT en aceite Oleico® se realizó en un cromatógrafo de gases (hp19091S-433, Hewlett-Packard, EUA) acoplado a un detector selectivo de masas (MSD 6890, EI, 70 eV, Hewlett-Packard, EUA), con una columna capilar (HP-5 [5 %-fenil-poli (metilsiloxano)], Hewlett-Packard, EUA), de 30 m x 0.25 mm (D.I.) y fase estacionaria con espesor de 0.25 µm. El gas de arrastre fue helio (Infra, 99.995 %, México) con presión de entrada de 48.26 kPa, un flujo de 0.5 ml/min y velocidad lineal de 28 cm/s. La programación de la temperatura del horno fue de 180 °C/1.0 min con una rampa de 90 °C/min hasta 280°C durante 23 min, con un tiempo de corrida de 25 min. El volumen de inyección fue de 1 µL, la inyección se realizó en modo splitless (100 %). Las temperaturas del inyector, la cámara de ionización y detector se mantuvieron en

280 °C. Los datos cromatográficos se procesaron con el programa MS ChemStation (Versión 1.05).

Los estándares utilizados como referencia fueron ATOC y BHT ambos ≥99 % de pureza (Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA).Todos los solventes (metanol, etanol y hexano) fueron grado HPLC (Mallinckrodt Baker Inc. J.T. Baker, Phillipsburg, EUA). Los estándares fueron preparados en hexano a concentraciones desde 1.5625 a 100 μg/mL e inyectados manualmente, usando 5 repeticiones. La cuantificación se efectuó determinando el área bajo la curva.

V.2.4 Ensayos de migración de aditivos usando simuladores de alimentos

El estudio de la difusión de BHT y ATOC a partir del PLA hacia los simuladores de alimentos se realizó de acuerdo a la norma ASTM D4754-98, usando agua desionizada, metanol (JT Baker®) al 95 % y aceite comestible de cártamo Oleico® al 100 %. Cuatro viales de vidrio ámbar de 50 ml con tapa y septa de silicón fueron llenados con 30 ml de cada simulante. Secciones de 10.0 cm^2 (0.5-1.0 g) de láminas (PLA+AOX) fueron colocadas en los viales y expuestas a temperaturas de 25 °C y 8 °C con agitación intermitente (ver Figuras 12 y 13). Las muestras fueron recolectadas por triplicado a las 2, 8, 60, 156, 288 y 360 h para posteriormente ser analizadas en HPLC (agua y metanol) usando el método descrito en el apartado anterior (V.2.3.6.2 [HPLC]). Las muestras colocadas en aceite comestible fueron analizadas con el método descrito en el mismo apartado (V.2.3.6.2 [GC-MS])

V.2.4.1 Tratamientos

Quedaron establecidos 32 tratamientos de los cuales; 16 fueron para ATOC y 16 para BHT (Cuadro 6).

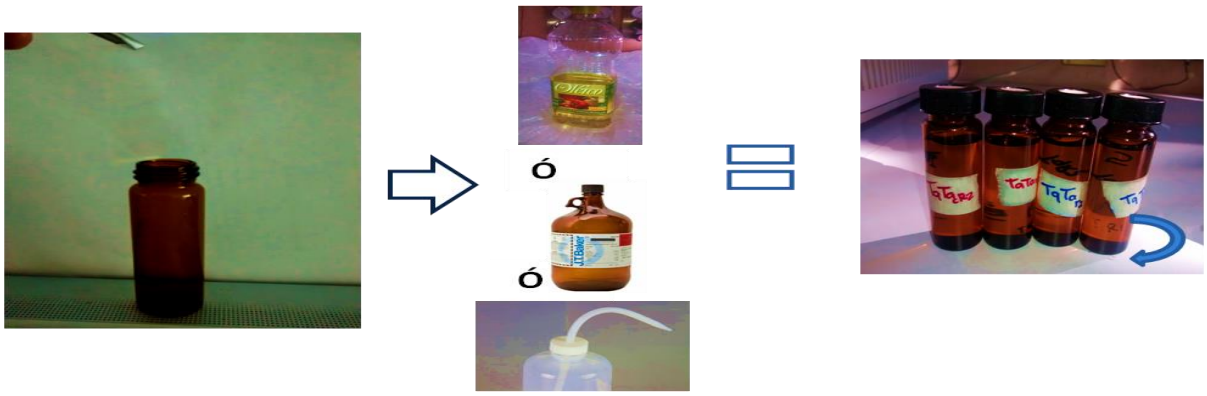


Figura 13. Establecimiento de los tratamientos para ensayo de migración de compuestos ATOC y BHT a partir de láminas de PLA.

Cuadro 5. Tratamientos establecidos en los ensayos de migración de ATOC y BHT.

ATOC		BHT	
Tratamiento	**Condiciones**	**Tratamiento**	**Condiciones**
T10a25m	ATOC10% MetOHT25 °C	**T10b25m**	BHT10% MetOHT25 °C
T20a25m	ATOC20% MetOHT25 °C	**T20b25m**	BHT20% MetOHT25 °C
T30a25m	ATOC30% MetOHT25 °C	**T30b25m**	BHT30% MetOHT25 °C
T40a25m	ATOC40% MetOHT25 °C	**T40b25m**	BHT40% MetOHT25 °C
T10a25a	ATOC10% AceT25 °C	**T10b25a**	BHT10% AceT25 °C
T20a25a	ATOC20% AceT25 °C	**T20b25a**	BHT20% AceT25 °C
T30a25a	ATOC30% AceT25 °C	**T30b25a**	BHT30% AceT25 °C
T40a25a	ATOC40% AceT25 °C	**T40b25a**	BHT40% AceT25 °C
T10a8m	ATOC10% MetOHT8 °C	**T10b8m**	BHT10% MetOHT8 °C
T20a8m	ATOC20% MetOHT8 °C	**T20b8m**	BHT20% MetOHT8 °C
T30a8m	ATOC30% MetOHT8 °C	**T30b8m**	BHT30% MetOHT8 °C
T40a8m	ATOC40% MetOHT8 °C	**T40b8m**	BHT40% MetOHT8 °C
T10a8a	ATOC10% AceT8 °C	**T10b8a**	BHT10% AceT8 °C
T20a8a	ATOC20% AceT8 °C	**T20b8a**	BHT20% AceT8 °C
T30a8a	ATOC30% AceT8 °C	**T30b8a**	BHT30% AceT8 °C
T40a8a	ATOC40% AceT8 °C	**T40b8a**	BHT40% AceT8 °C

*T=tratamiento; a=ATOC (α-tocoferol); b=BHT (butil hidroxitolueno); 10, 20, 30 y 40 % indican los espesores de lámina de PLA; m=metanol; a, Ace=aceite comestible de cártamo Oleico®, 25 y 8 son temperaturas de exposición en °C.

V.2.5 Análisis estadísticos

Los datos fueron analizados mediante ANOVA de una cola y la comparación de medias mediante la prueba HSD (honest significant difference) deTukey (α=0.05) mediante el software Origin Pro 9.0. Para comparaciones múltiples de los datos experimentales generados en los ensayos físico-mecánicos del PLA, PLA+BHT, PLA+ATOC, PLA+UV, PLA+SCA, y los ensayos de migración se realizó ANOVA seguido de la comparación de medias Tukey (α=0.05) mediante SAS.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VI.1 Caracterización de materias primas

VI.1.1 Análisis elemental del aditivo secuestrador de oxígeno

Con el fin de caracterizar la composición del aditivo SCA y determinar el(los) agente(s) activo(s) responsable(s) de la actividad secuestradora de oxígeno, se realizó un análisis elemental cualitativo y semi-cuantitativo.

La Figura 14 muestra los elementos del aditivo SCA, mientras que en el Cuadro 7 se registran las concentraciones respectivas para cada uno.

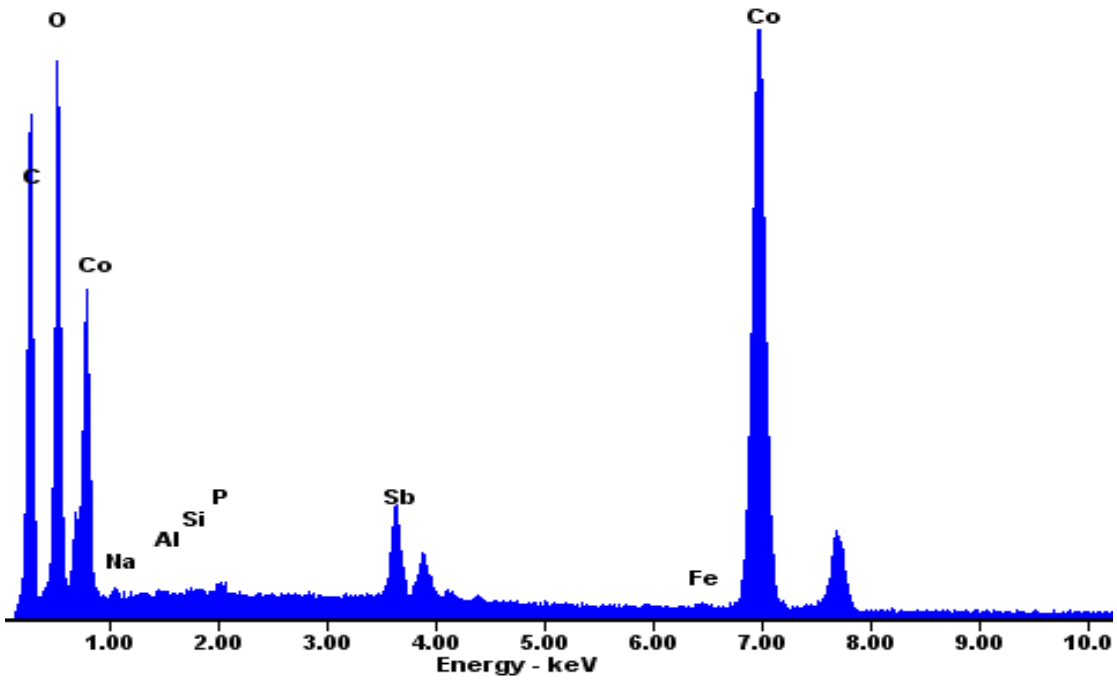


Figura 14. Análisis elemental cualitativo y semi-cuantitativo de SCA

Se encontró que el aditivo SCA contiene carbono (C), oxígeno (O_2), sodio (Na), aluminio (Al), silicio (Si), fosforo (P), antimonio (Sb) y entre los metales presentes con posible actividad secuestradora de oxígeno están el hierro (Fe) y cobalto (Co).

Cuadro 6. Análisis elemental semi-cuantitativo del aditivo SCA.

Elemento	% wt*
C	41.05
O	22.34
Na	0.32
Al	0.09
Si	0.09
P	0.21
Fe	0.27
Co	31.34

*%wt= Porcentaje del elemento en peso, SCA=aditivo secuestrador de oxígeno

Diversas compañías utilizan comercialmente el Fe como elemento activo con actividad secuestradora de O_2 en sacos para alimentos (Mitsubishi, Toppan printing, Toagosei, Finetec, Ciba, Standa, Bioka). Cruz *et al.* (2007) también lo reporta como elemento efectivo. El cobalto, por otra parte se encuentra registrado como un metal de transición que funge como catalizador para la captura de oxígeno en polímeros de hidrocarburos etilénicamente insaturados (Patente EP-A-0 507 207). En apartados posteriores se muestra y discute la actividad secuestradora del aditivo SCA sobre las películas de PLA y su efecto en el desempeño físico-mecánico y térmico.

VI.1.2 Análisis térmico mediante calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico

Con el objetivo de encontrar una temperatura media a la cual procesar los materiales, se llevaron a cabo los análisis de DSC y TGA correspondientes a cada uno de ellos. Como resultado en el Cuadro 8 se reportan las temperaturas de Tmax, Tg, Tc y Tm, quedando establecida en el intervalo de 190-240 °C.

Cuadro 7. Valores de Tmax, Tg, Tc y Tm de los materiales utilizados para la elaboración de láminas poliméricas de PLA

MATERIAL	Tmax (°C)	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)
PLA	353.36 ± 0.01	59.88 ± 0.15	105.87 ± 0.83	145.97 ± 0.54
SCA	419.55 ± 0.20	80.49 ± 0.45	187.63 ± 1.2	232.72 ± 0.72
UV	386.79 ± 0.46	86.02 ± 0.98	180.23 ± 0.26	260.55 ± 0.24
ATOC	268.18 ± 0.56	*	**	**
BHT	214.14 ± 0.29	*	**	68.98 ± 0.26

* No aplica, ** Datos no obtenidos. PLA=ácido poliláctico; SCA= atrapador de oxígeno; UV= estabilizador UV; ATOC= α-tocoferol; BHT= butilhidroxitolueno; Tmax= temperatura máxima de descomposición; Tg= temperatura de transición vítrea; Tc= temperatura de cristalización; Tm= temperatura de fusión.

VI.2 Caracterización de láminas de PLA co-extruidas

VI.2.1 Efecto térmico en el peso molecular del PLA por el proceso de extrusión

Con el fin de evaluar la estabilidad del PLA ante el tratamiento térmico debido a los procesos de premezclado y extrusión, se analizó la dispersidad, el peso molecular promedio en número (Mn) y peso molecular promedio en peso del polímero (Mw) (Cuadro 9).

Cuadro 9. Peso molecular y dispersidad del PLA.

	Mn (kDa)	Mw (kDa)	Dispersidad (Mw/Mn)	% Mn	Temperatura empleada (°C)
PLA	161,000 ± 940	259,050 ± 380	1.607 ± 0.002		*[1]
Masterbatch	150,590 ± 720	251,703 ± 621	1.671 ± 0.006	6.46 ± 0.58	210[2]
PLA-Extruido	141,900 ± 700	230,441 ± 804	1.624 ± 0.005	11.86 ± 0.49	190-200[3]

*[1]= sin tratamiento térmico; [2]= Masterbatch a 210 °C d; [3]= Extruído a 190-210 °C. PLA=ácido poliláctico; Mn= peso molecular promedio en número; Mw= peso molecular promedio en peso y % Mn= porcentaje de degración con respecto a Mn de PLA.

El PLA, después del proceso de extrusión sufrió una disminución de 11. 86 ± 0.49 % en Mn, mientras que la dispersidad no se vio afectada drásticamente. Ortiz-Vázquez *et al*. (2011) y Auras *et al*. (2004) acuñaron la pérdida de un 10 % en Mn a la humedad presente en el polímero.

Por otra parte, Taubner y Shishoo (2001) estudiaron tres parámetros asociados a la degradación del PLA durante el proceso de extrusión (temperatura, tiempo de residencia y humedad contenida en el polímero) y encontraron que a 210 °C la pérdida en peso de Mn fue menos dependiente del tiempo de residencia que el incremento de la temperatura, así también, que la humedad inherente al material afecta en la disminución de este parámetro, pero no significativamente. Sus resultados al igual que en este estudio concuerdan que el PLA es altamente sensible a la temperatura de procesado al disminuir Mn en 10 y 12 % respectivamente. Cabe mencionar que factores como tamaño de partícula, temperatura, humedad, cristalinidad, porcentaje del isómero D, ácido láctico residual, peso molecular y distribución del peso molecular, difusión de agua, así como, la presencia de impurezas (metales) afectan la tasa de degradación del polímero.

El PLA es un polímero térmicamente inestable que exhibe rápida degradación como resultado del tratamiento térmico (Lim *et al.,* 2008; Ortíz-Vazquez *et al.,* 2011). Los enlaces éster en su cadena tienden a degradarse por hidrólisis de las cadenas durante este proceso (Westphal *et al.,* 2001; Sodergard y Stoltz, 2002). La temperatura por debajo de su punto de fusión influye durante la degradación. Sin embargo, la tasa se incrementa cuando esta es mayor a su punto de fusión (Taubner y Shishoo, 2001). Se ha postulado que la principal degradación ocurre por escisión aleatoria de las cadenas principales causadas por reacciones de hidrólisis, depolimerización, degradación oxidativa inter e intra molecular, reacciones de trans esterificación de monómeros y oligómeros (Taubner y Shishoo, 2001; Sodergard y Stoltz, 2002).

VI.2.2 Caracterización de láminas poliméricas de PLA co-extruidas y adicionadas mediante TGA y DSC

Para conocer el efecto de los aditivos en el PLA en su comportamiento térmico, se caracterizó cada una de las películas procesadas, mediante TGA y DSC. En el Cuadro 10, se registran los valores de Tmax, Tg, Tc y Tm obtenidos de los análisis térmicos donde se observa que la adición de 3 y 4 % de SCA modificó

la temperatura de Tm en 3 % al incrementar 5 °C la temperatura de fusión, mientras que las Tmax, Tg y Tc del polímero PLA no se vieron afectadas. El incremento en Tm en la lámina PLA+SCA, se explica por la naturaleza misma del aditivo secuestrador de oxígeno, al presentar una Tm de 87 °C mayor a la del PLA.

La influencia de la incorporación de 0.01% del aditivo estabilizador de UV se vió reflejada en el incremento de 2.97 y 2.74 % en Tc y Tmax, respectivamente, pero no afectó Tm y Tg.

La adición de 3 % de los antioxidantes ATOC y BHT indujo el incremento del 2.74 y 4.72 % en Tmax en el PLA, respectivamente, no viéndose modificadas lasTg y Tm.

Cuadro 10. Valores de Tmax, Tg, Tc y Tm de las láminas poliméricas de PLA coextruidas y adicionadas.

TEMPERATURA / TRATAMIENTO	Tmax (°C)	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)
PLA	353.36±0.01	59.88±0.15	105.87±0.83	145.97±0.54
PLA+SCA 1 %	354.65±0.21	59.51±0.36	104.4±0.27	145.27±0.03
PLA+SCA 2 %	354.35±0.01	58.25±0.14	106.23±0.40	145.15±0.53
PLA+SCA 3 %	354.02±0.00	58.45±0.31	106.38±0.01	150.41± 0.29
PLA+SCA 4 %	354.15±0.52	57.76±0.14	105.14±0.01	149.84 ±0.01
PLA+UV 0.01 %	363.05±0.60	58.07±0.01	109.02±0.39	145.76 ±0.33
PLA-ATOC 3 %	362.15±0.53	58.49±0.29	105.04±0.01	145.25 ±0.60
PLA-BHT 3 %	370.05±0.71	59.14±0.75	104.76± 0.10	145.49 ±0.29

*Tmax=temperatura máxima de descomposición; Tg= temperatura de transición vítrea; Tc= temperatura de cirstalización; Tm= temperatura de fusión; PLA= ácido poliláctico; PLA+SCA= mezclas de PLA con aditivo secuestrador de oxígeno al 1.0, 2.0, 3.0 y 4.0 %.

Los resultados obtenidos demostraron que los aditivos no alteran negativamente las propiedades térmicas del PLA al modificar mínimamente las Tm y Tg, parámetros de suma importancia en el procesado de polímeros. Estos resultados concuerdan con Ortiz-Vázquez *et al.* (2011), mismos que no encontraron modificación estadísticamente significativa en estas propiedades, asi como cambios en el peso molecular del PLA al ser adicionado con 1.5 % de BHT. Por su parte, Manzanarez-López *et al*. (2011) y Byun *et al.* (2010) reportaron que las Tm de mezlas de PLA+ATOC se redujeron en 1 °C al ser adicionadas con 2.58 y 0.9

%, respectivamente. Manzanarez- López *et al*., (2011) también reportaron el decremento de 1 °C en la Tg de las mismas mezclas comparado con el PLA, similar a lo reportado en este estudio. Por lo tanto, se puede concluir que los antioxidantes ATOC y BHT al 3 % no alteran las propiedades térmicas del PLA.

En la Figura 15, se esquematizan los termogramas de las láminas de PLA adicionadas y blancos, donde se puede observar que, a excepción del tratamiento con estabilizador UV, todos los tratamientos presentaron un comportamiento similar en cuanto pérdida de masa por efecto de la temperatura; al mostrar solo una etapa de degradación a 350 °C aproximadamente, para posteriormente, perder prácticamente 90 % de su peso en el intervalo de 350 a 370 ºC. Este comportamiento es normal, debido a que todos los polímeros utilizados en esta investigación, son compuestos orgánicos que tienen la misma base de PLA (Wang y Ai-Min, 2008). En el caso de la lámina de PLA adicionada con estabilizador UV, la degradación se presentó en cuatro etapas en el intervalo de 100 a 386 °C con una pérdida de masa del 78 %, mientras que a 600 °C hubo una disminución de 11.51 % como se aprecia en la Figura 16. El 63 % de la degradación se presentó entre 250 y 400 °C la que se adjudica a la descomposición del polímero PLA, el resto de los picos es atribuido a la presencia del estabilizador UV. En general los materiales dejaron un residuo de 10.55 % en masa correspondiente a minerales.

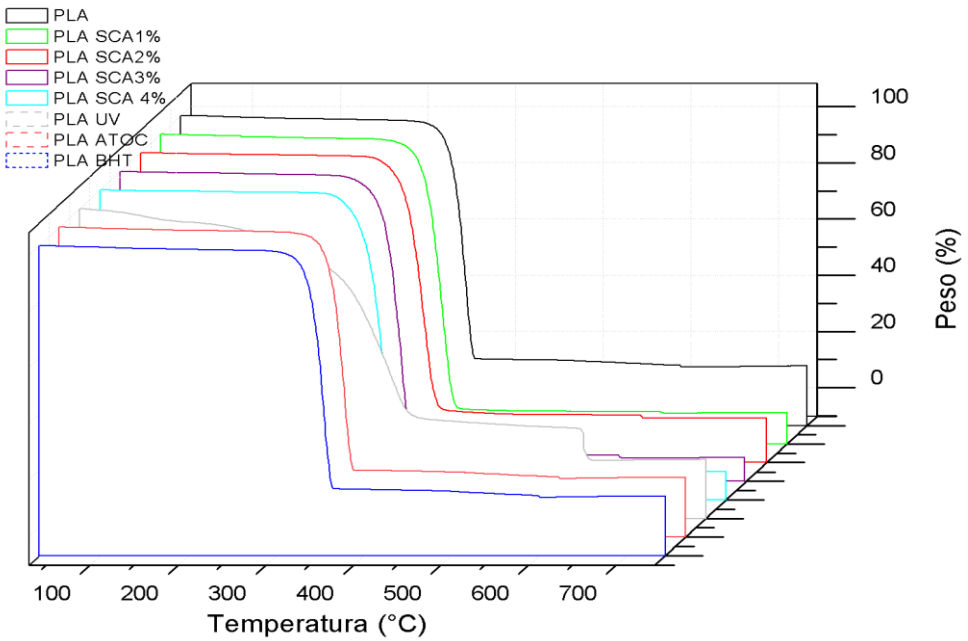


Figura 15. Termograma que muestra la pérdida de masa y temperatura máxima de descomposición de las láminas de PLA y PLA adicionadas mediante un análisis termogravimétrico

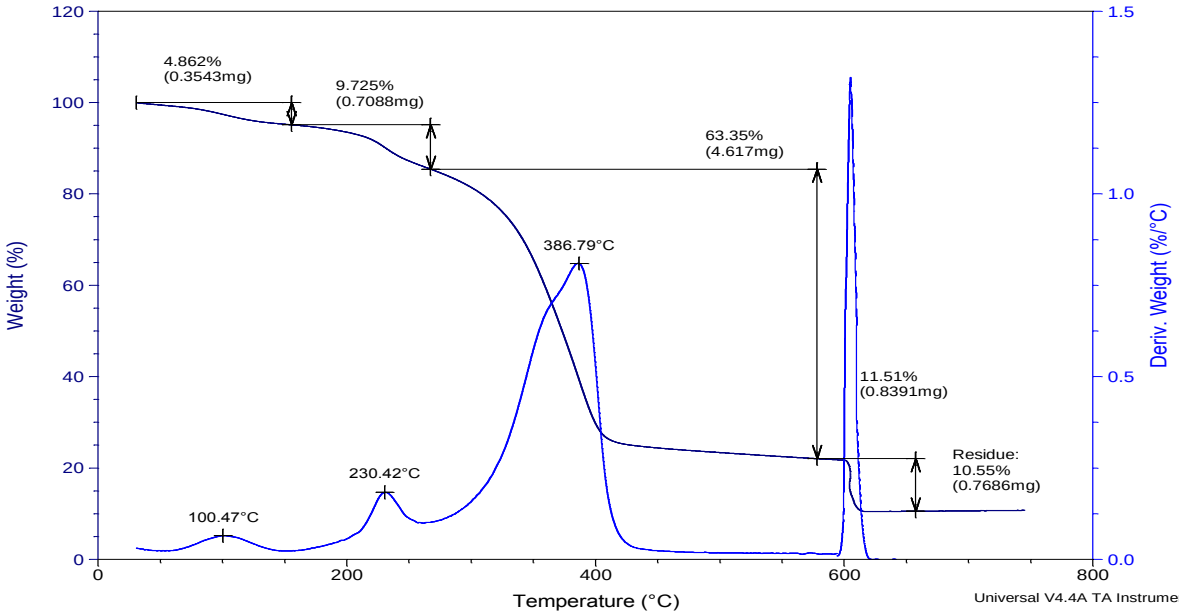


Figura 16. Termograma de una lámina de PLA adicionada con estabilizador UV.

Ramos *et al.* (2014) observaron un comportamiento térmico similar al evaluar el PLA en presencia de timol. El PLA presentó un pico de Tmax entre 365 y 370 °C, mientras que los tratamientos que contenían timol presentaron degradación desde 120 hasta 280 °C, con una pérdida de masa de 5.0 % y una Tmax de 260 °C. Los autores asociaron estas pérdidas a la degradación del AOX.

VI.2.3 Caracterización de láminas de PLA mediante sus propiedades de barrera

Las láminas extruidas y adicionadas fueron evaluadas mediantes sus propiedades de barrera con el propósito de conocer su viabilidad para ser utilizadas como matriz polimérica en la fabricación de envases para alimentos, cuya conservación se ve restringida por la concentración de oxígeno y humedad en el envase. Por ello, se midieron sus propiedades de permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno, mismos que se reportan a continuación.

VI.2.3.1 Tasa de transmisión del vapor de agua (WVTR) y tasa de transmisión de oxígeno (OTR)

Las láminas de PLA (control) y PLA adicionadas con 1.0 a 4.0 % de aditivo secuestrador de oxígeno, fueron evaluadas en su WVTR y OTR para corroborar el efecto y la compatibilidad del aditivo como auxiliar en tecnologías emergentes de envases alta barrera. En la Figura 17, se presentan los valores de WVTR obtenidos a partir de la medición de este parámetro, donde se observa que la incorporación de 1.0 y 4.0 % de SCA no ejerció efecto estadísticamente significativo en este parámetro comparado con el PLA, mientras que, la adición de 2.0 y 3.0 % incrementó significativamente la permeabilidad al vapor de agua de las láminas de PLA, contrario a la respuesta esperada. Este incremento en el transporte de masa se atribuye a diversos factores, entre los principales se encuentran: la compatibilidad que presenta el aditivo con el polímero, mismo que puede ocasionar un incremento en el volumen libre del polímero, causando una alta porosidad que explica el incremento de la tasa de vapor de agua determinado por WVTR y se corrobora a partir de las micrografías SEM presentadas en el Anexo I.

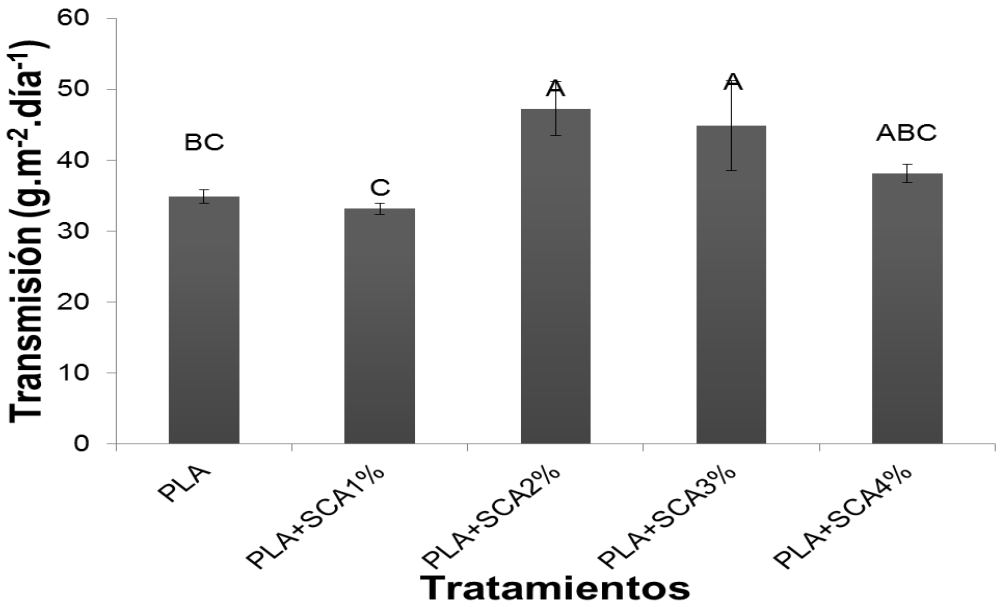


Figura 17. Tasa de transmisión al vapor de agua (WVTR) en películas de PLA y PLA+SCA. Los valores son expresados como la media ± error estándar (EE), las letras iguales indican que no hubo diferencia estadísticamente significativa mediante ANOVA con una prueba de Tukey con n=3 y α=0.05.

En la Figura 18, se observa el comportamiento de las láminas de PLA mezcladas con 1.0 a 4.0 % en peso de aditivo SCA. La adición de SCA no ejerció mayor influencia en la OTR, al ser iguales estadísticamente según la prueba de Tukey con α=0.05.

Los valores de WVTR y OTR del PLA fueron de 35 ± 0.97 g m^{-2} $día^{-1}$ y 69.35 ± 0.28 cm^3 m^{-2} $día^{-1}$ respectivamente. Dichos valores son semejantes a los obtenidos por Burgos *et al.* (2013). La adición de 1.0 a 4.0 % de SCA incrementó éstos parámetros a 47.29 ± 3.8 cm^3 m^{-2} $día^{-1}$ correspondiente a 35.0 % en WVTR y 72.88 ± 1.99 g m^{-2} $día^{-1}$, esto es 5.0 % en OTR. La incorporación del aditivo SCA contrario a lo reportado y esperado, ejerce un incremento tanto en la tasa de transmisión de oxígeno como en el vapor de agua, efecto indeseable en matrices poliméricas destinadas a la fabricación de envases para uso alimentario. Dicha respuesta puede adjudicarse a factores como la concentración, es decir, que se requiere mayores o menores cantidades, baja cristalización y compatibilidad del PLA-aditivo, aumento del volumen libre en el polímero, la naturaleza del aditivo en sí, el grado de reacción del aditivo-oxígeno, la concentración de oxígeno del

ambiente y las condiciones de procesado (concentración de oxígeno, humedad, presencia de catalizadores y la temperatura empleada).

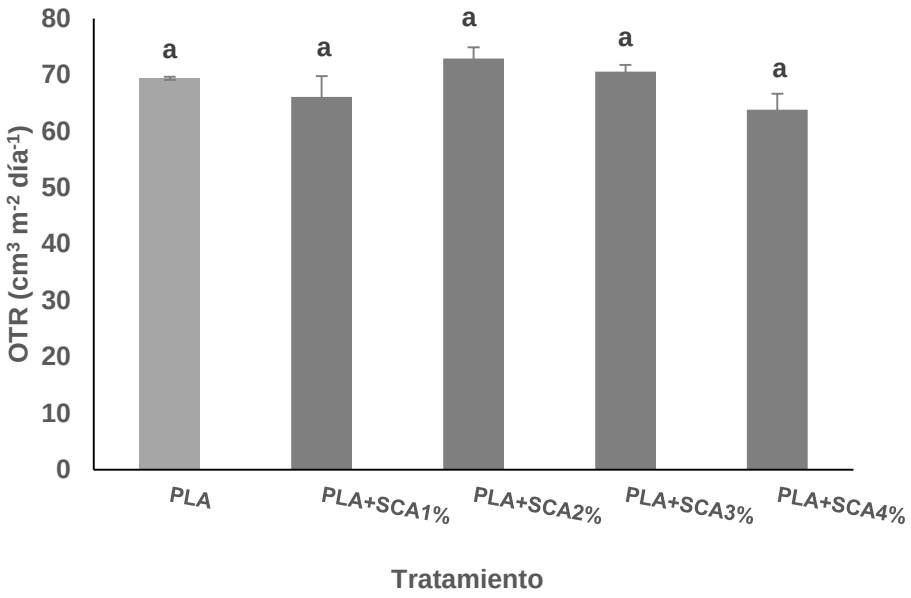


Figura 18. Tasa de transmisión de oxígeno (OTR) en láminas de PLA y PLA+SCA de 1.0 a 4.0 %. Los valores son expresados como el resultado de la media ± EE, las letras iguales indican que no hubo diferencia estadísticamente significativa mediante ANOVA con una prueba de Tukey con n=3 y α=0.05.

En este estudio se corroboró que la baja compatibilidad del aditivo-polímero causó un incremento en el espacio libre intermolecular, motivo por el cual se incrementaron ambas variables. Kruijf *et al.* (2002) reportaron que la capacidad secuestradora de oxígeno de aditivos incorporados en materiales de envasado, son considerados mucho menos efectivos comparados con los sistemas de tipo sacos y etiquetas. Para que los aditivos ejerzan un efecto positivo en la barrera al oxígeno y vapor de agua en el polímero, éste debe ser alta barrera, en caso contrario los aditivos se saturan rápidamente. Roussel (1999) menciona que la cantidad adecuada debe ser calculada considerando el factor volumen del empaque y la concentración de oxígeno, entre otros factores.

Al caracterizar aquellas películas adicionadas con antioxidantes ATOC, BHT y estabilizador UV; se encontró que los valores de OTR se redujeron en un 40.0 % con una tasa de 43.2 cm^3 m^{-2} $día^{-1}$ (PLA+ATOC); 37.0 % con una tasa de 45.6 cm^3

m^{-2} $día^{-1}$ (PLA+BHT) y 16.7 % con una tasa de 59.5 cm^3 m^{-2} $día^{-1}$ (PLA+UV, Figura 19). Cabe señalar que en el caso de BHT y ATOC esa disminución también estuvo influenciada positivamente por el espesor.

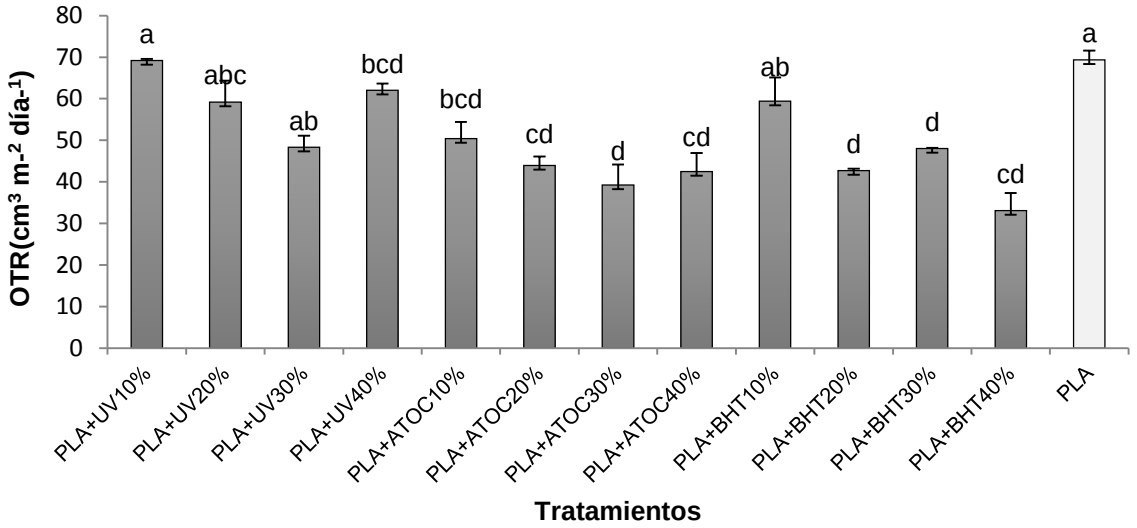


Figura 19. Tasa de transmisión al oxígeno en películas de PLA+UV, PLA+ATOC y PLA+BHT y PLA. *Los valores son expresados como el resultado de la media ± EE, letras iguales indican que no hubo diferencia significativa mediante ANOVA con la prueba de Tukey con n=3 y α=0.05.

La variable WVTR se redujo en 18.0, 27.0 y 33.0 %, en los tratamientos PLA+UV, PLA+BHT y PLA+ATOC, respectivamente (Figura 20), concluyendo que el espesor de las películas interfiere en los resultados, pero además que, la adición de 3.0 % de BHT o ATOC disminuye considerablemente la velocidad de transmisión al vapor de agua.

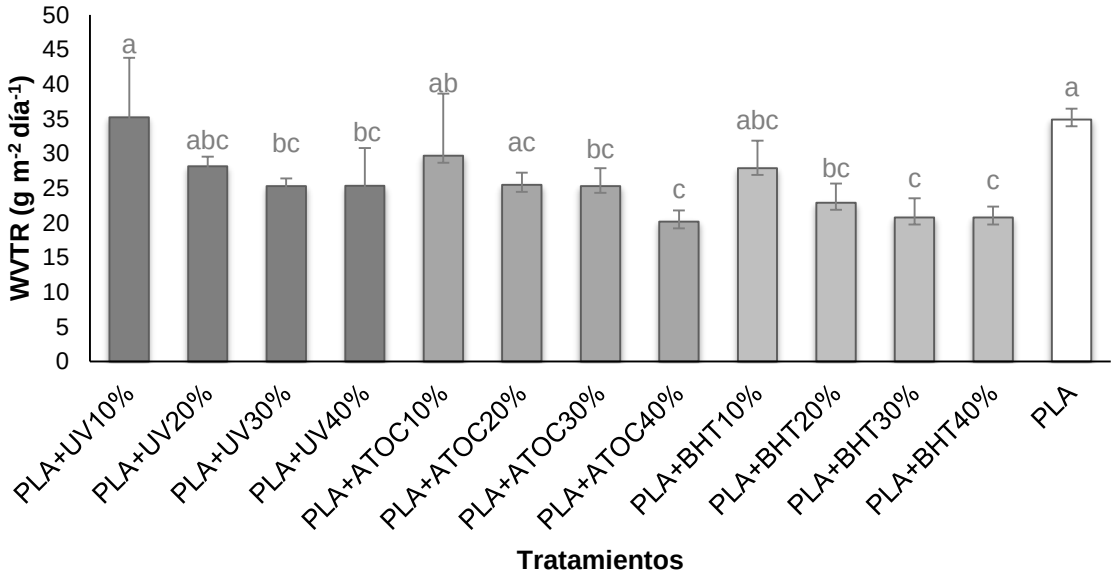


Figura 20. Tasa de transmisión al vapor de agua en películas de PLA+UV, PLA+ATOC y PLA+BHT y PLA. *Los valores son expresados como el resultado de la media ± EE, letras iguales indican que no hubo diferencia significativa mediante ANOVA con la prueba de Tukey con n=3 y α=0.05.

Estudios realizados por Wessling (2000) y Byun *et al.* (2010) donde se mezcló ATOC con PLA y ATOC, BHT, PEG 400 y PLA, encontraron que al agregar éste antioxidante y un plastificante, la propiedad barrera en WVTR incrementó, mientras que OTR decreció, el incremento en WVTR fue adjudicado efecto plastificante que permite la movilidad de las cadenas permitiendo el paso de moléculas como el agua en forma de vapor. Auras *et al*. (2004) y Ortiz-Vazquez *et al.* (2011) no registraron diferencias significativas en ambas variables al mezclar PLA+BHT. Lo anterior difiere de los resultados obtenidos en este estudio, donde ambos parámetros se vieron disminuidos por su adición al PLA.

Aunque los AOX no fueron agregados intencionalmente para modificar esta propiedad, los resultados demuestran que el uso de estas sustancias mejora la barrera del PLA al disminuir las tasas de OTR y WVTR. Cabe mencionar que estos antioxidantes son incorporados en matrices poliméricas con el fin de reducir el paso del oxígeno a través de su estructura o bien remover el elemento en empaques para alimentos secos tales como cereales (Flores *et al*., 2007). En un estudio realizado por Burgos *et al*. (2013) se comparó la OTR de películas de PLA

plastificadas con oligómeros de ácido láctico (OLA) y de matrices empleadas actualmente para el envasado de alimentos; LDPE (160.0 cm^3 mm m^{-2} $día^{-1}$) y PET (3.0 cm^3 mm m^{-2} $día^{-1}$). Los autores concluyeron que los valores de OTR fueron similares a los convencionales, por lo que existe viabilidad del polímero para ser usado en envases.

Uno de los parámetros que afectan el paso de oxígeno a través de las matrices poliméricas es la cristalinidad (formación de esferulitas), ya que dificulta el paso de pequeñas moléculas de gas, las cuales pasan a través de la región amorfa del polímero (Di Lorenzo, 2005; George y Thomas, 2001; Jamshidian *et al*., 2012). Algunos autores han concluido que existe una correlación lineal entre la permeabilidad al oxígeno y el volumen libre que es una propiedad intrínseca del polímero y se refiere a los poros existentes entre cadenas donde ocurren los fenómenos de transporte (Byun *et al*., 2010; Almenar y Auras, 2010). Tanto la sorción como la difusión de compuestos de bajo peso molecular dependen del volumen libre del polímero, variable influenciada por la cristalinidad y compatibilidad de aditivo-polímero (Burgos *et al.,* 2013). Dicho efecto es posible corroborar mediante las micrografías SEM (Anexo 2), donde se observa que tanto los antioxidantes como el estabilizador UV tuvieron alta afinidad con el polímero al registrar una estructura uniforme, similar a la del PLA.

El principio de atrapamiento de oxígeno para el uso de ATOC sugiere que los radicales libres son derivados de reacciones no enzimáticas con el oxígeno en presencia de un metal de transición (Bagchi y Puri, 1998). El metal de transición activa el oxígeno a un estado electrónico singlete, luego este reacciona y como consecuencia se obtiene la reducción de especies reactivas al oxígeno (ROS), que es un radical libre de oxígeno. El ATOC es un efectivo atrapador de radicales libres que puede reaccionar irreversiblemente con el oxígeno singlete y producir hidroperoxidienona tocoferol, tocoferilquinona y quinona (Choe y Min, 2006). ATOC puede donar sus electrones para atrapar el radical libre de oxígeno. Cuando el radical libre gana el electrón del ATOC, este regresa a su estado original y el radical libre es eliminado. La reacción química ocurre en dos etapas:

primero los radicales libres son producidos en presencia de un metal de transición y segundo, los radicales libres son eliminados mediante la aceptación de electrones provenientes de ATOC (Smirnoff, 2005).

VI.2.4 Determinación de las propiedades físico-mecánicas de láminas de PLA adicionadas

VI.2.4.1 Resistencia al rasgado

Con el objetivo de conocer el desempeño a nivel físico-mecánico de las películas formuladas con antioxidantes, ATOC y BHT; aditivo secuestrador de oxígeno, SCA y estabilizador UV, se realizaron ensayos de resistencia a la tensión, rasgado y punción en las mismas, con base en las normas establecidas, y con ello, definir su viabilidad para ser usado como matriz polimérica en la fabricación de envases para alimentos.

En el Cuadro 11 se presentan los resultados de las propiedades, donde se demuestra que el PLA es un material frágil al presentar baja capacidad de elongación al ser sometido a un esfuerzo de tensión; 8.81 ± 3.07 y 3.71 ± 0.25 % en DM y DT, respectivamente. Asimismo, en la Figura 21 se observa que la adición de 1.0 a 4.0 % de SCA modificó la fuerza de rasgado en 3.0 % en DM y 22.0 % en DT. El ANOVA indicó que existieron diferencias estadísticamente significativas entre los tratamientos al realizar la prueba de Tukey (α=0.05), usando n=4 repeticiones. El comportamiento heterogéneo de los materiales bajo esfuerzo de rasgado se debió a una inadecuada distribución y acomodo del SCA en las cadenas del PLA, corroborado mediante las micrografías SEM (Anexo I).

Por otra parte, las láminas adicionadas con antioxidantes y estabilizador UV indicaron que el incremento del espesor en las láminas conllevó a un incremento en la fuerza de rasgado, adicionalmente, la incorporación de los aditivos BHT y ATOC modificaron ésta propiedad tanto en DM como DT al registrar resistencias menores comparadas con las del PLA monocapa, aunque éste no fue analizado estadísticamente. Además, la comparación entre aditivos indicó que no existieron diferencias significativas entre aditivos al no modificar ésta propiedad en 10 y 40 %

de espesor. Sin embargo, la adicion del estabilizador UV conllevó al decremento de la resistencia al rasgado de forma significativa (Figuras 22 y 23)

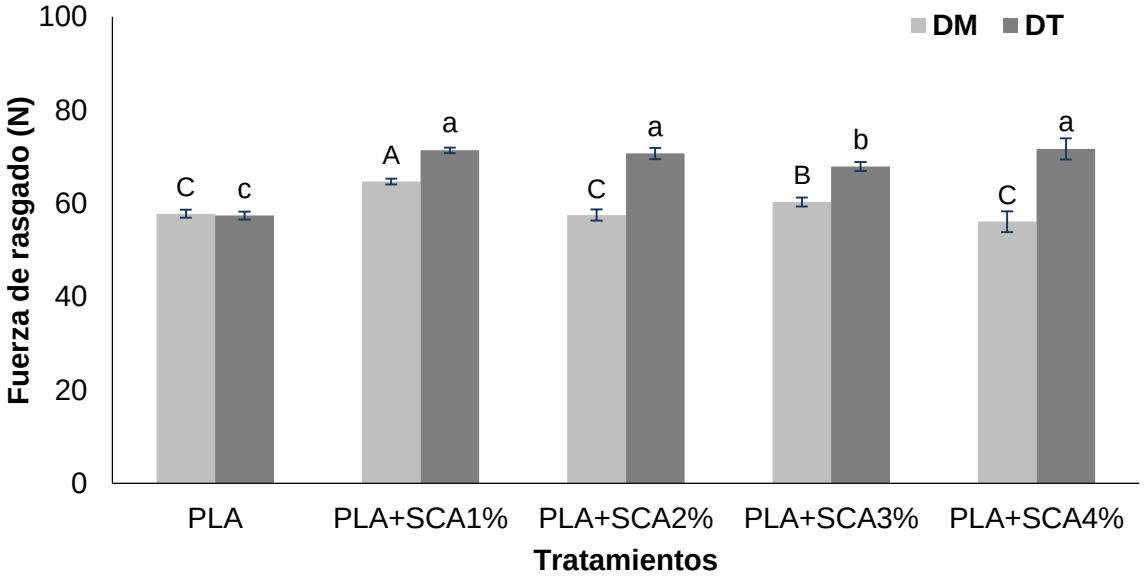


Figura 21. Fuerza de rasgado en DM y DT de láminas de PLA y PLA+SCA de1.0 a 4.0 %.*Los valores son expresados como el resultado de la media ± EE, letras iguales indican que no hubo diferencia significativa mediante ANOVA con la prueba de Tukey con n=3 y α=0.05. El análisis estadístico fue realizado comparando el efecto del los distintos niveles de SCA en la resistencia al rasgado del PLA vs PLA (control) en DM y DT de forma independiente.

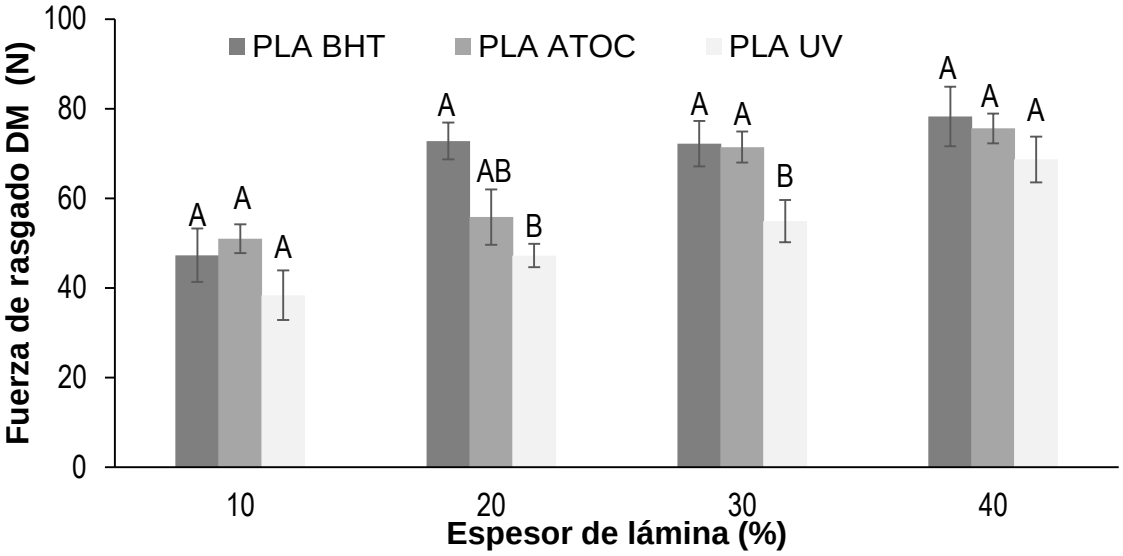


Figura 22. Fuerza de rasgado de láminas de PLA, PLA+BHT, PLA+ATOC y PLA+UV en DM. * Los valores son expresados como el resultado de la media ± EE, las letras iguales indican que no hubo diferencia significativa mediante ANOVA con la prueba de Tukey con n=4 y α=0.05. El análisis estadístico fue realizado comparando la respuesta de la fuerza de rasgado entre los mismos espesores ante la incorporación de los distintos aditivos al PLA en DM.

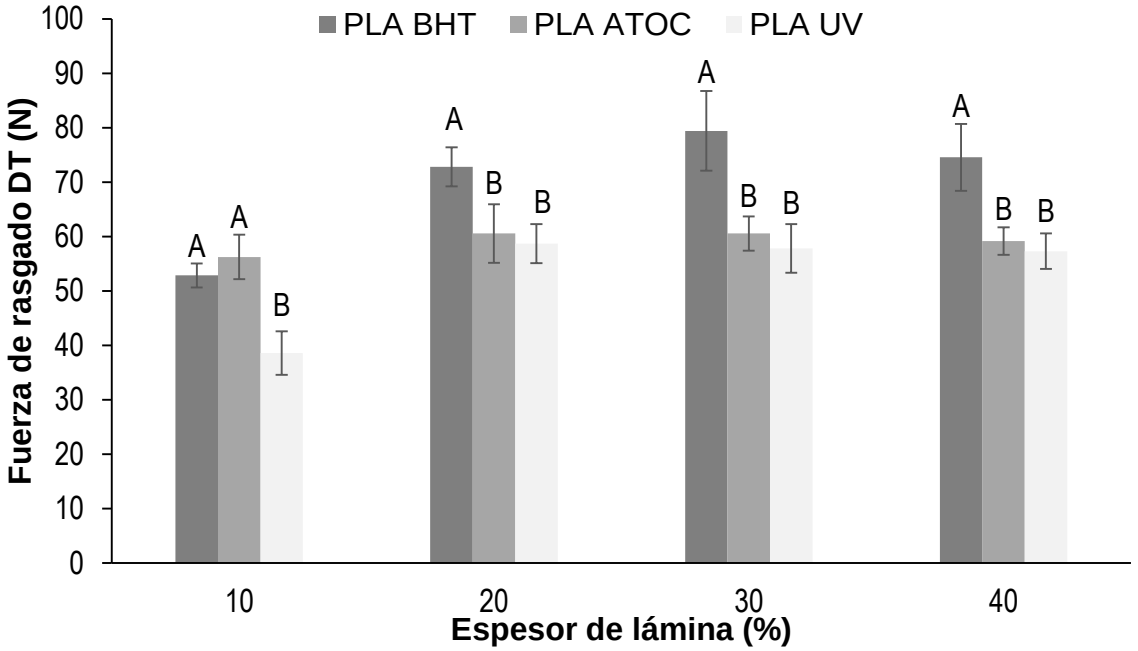


Figura 23. Fuerza de rasgado de láminas de PLA, PLA+BHT, PLA+ATOC y PLA+UV en DT. * Los valores son expresados como el resultado de la media ± EE, las letras iguales indican que no hubo diferencia significativa mediante ANOVA con la prueba de Tukey con n=4 y α=0.05. El análisis estadístico fue realizado comparando la respuesta de la fuerza de rasgado entre los mismos espesores ante la incorporación de los distintos aditivos al PLA en DT.

VI.2.4.2 Tensión y elongación

El ensayo de tensión en láminas de PLA arrojó un esfuerzo de 46.24 ± 0.9 MPa en DM y 49.02 ± 0.6 MPa en DT. La adición del SCA de 1.0 a 4.0 % en peso en su composición, modificó esta propiedad en DM al incrementar sus valores en 5 unidades (51.73 ± 2.36 MPa) siendo diferentes estadísticamente mediante la prueba de Tukey (α= 0.05), pero no en DT (Figura 24).

La elongación de las láminas PLA no se vio alterada por la adición de 1.0 a 4.0 % de SCA, como se observa en la Figura 25.

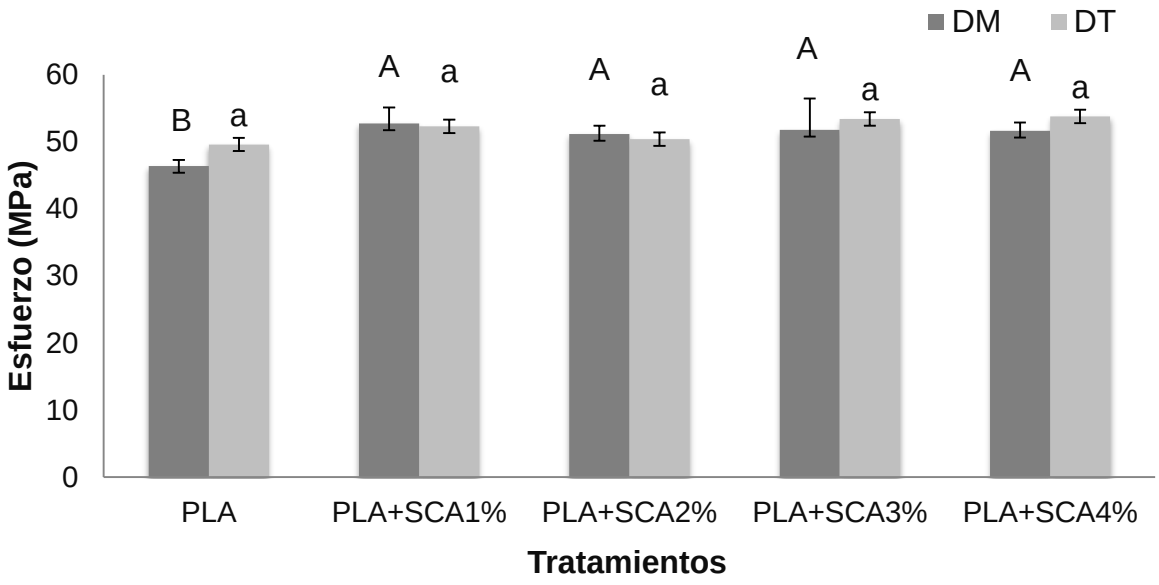


Figura 24. Tensión de láminas de PLA y PLA +SCA en DM y DT.*Los valores son expresados como el resultado de la media ± EE, las letras iguales indican que no hubo diferencia significativa mediante ANOVA con la prueba de Tukey con n=4 y α=0.05. El análisis estadístico fue realizado comparando el efecto del los distintos niveles de SCA en el esfuerzo a la tensión del PLA (control) en DM y DT de forma independiente.

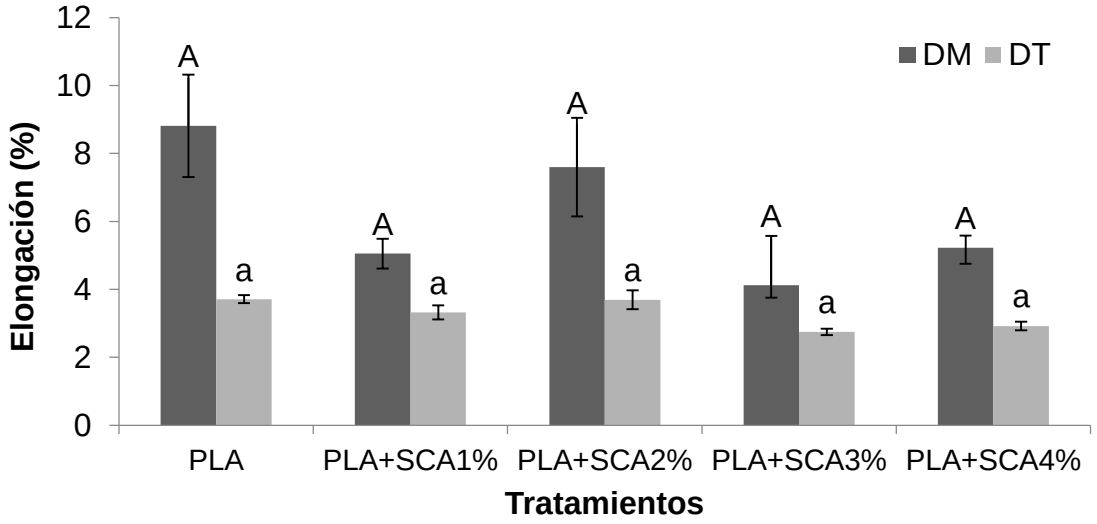


Figura 25. Elongación de láminas de PLA y PLA +SCA en DM y DT.*Los valores son expresados como el resultado de la media ± EE, las letras iguales indican que no hubo diferencia significativa mediante ANOVA con la prueba de Tukey con n=4 y α=0.05. El análisis estadístico fue realizado comparando el efecto del los distintos niveles de SCA en la elongación del PLA vs PLA (control) en DM y DT de forma independiente.

Las láminas adicionadas con antioxidantes y estabilizador de UV presentaron menor tensión, numéricamente hablando, que aquellas adicionadas con SCA y que el PLA monocapa; dicho comportamiento se corrobora en las Figuras 26 y 27. La presencia de aditivos antioxidantes en el PLA disminuyó la resistencia a la tensión tanto en DM como DT, pero no existieron modificaciones estadísticamente significativas en esta propiedad al agregar los aditivos, ni con el incremento del espesor de las láminas (Figuras 26 y 27).

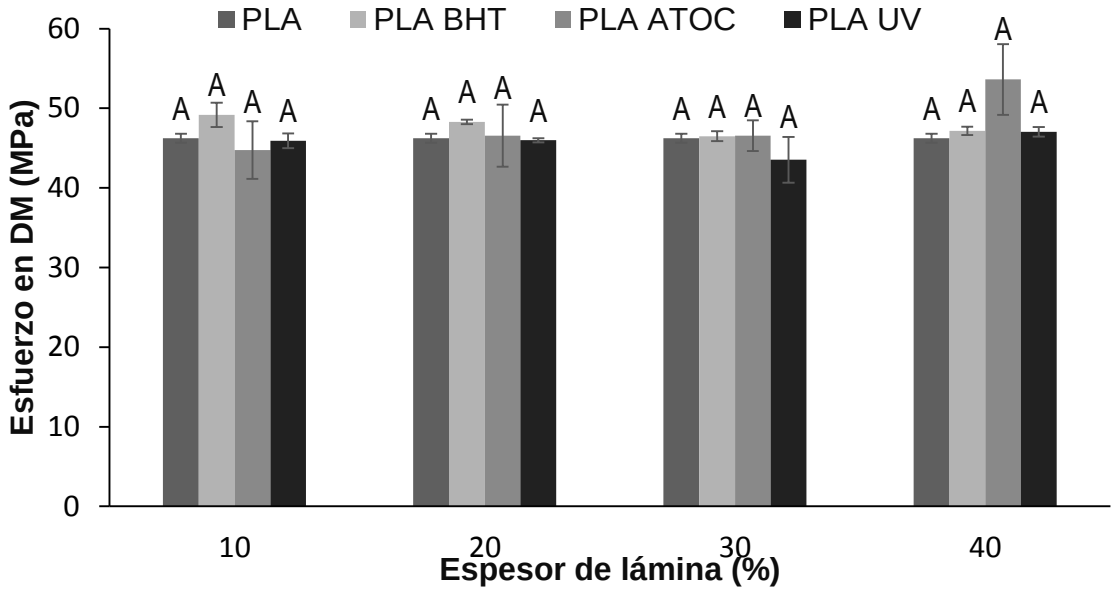


Figura 26. Resistencia a la tensión de PLA, PLA+BHT, PLA+ATOC y PLA+UV en DM. * Los valores son expresados como el resultado de la media ± EE. Las letras iguales indican que no hubo diferencia estadísticamente significativa mediante ANOVA con la prueba deTukey con n=3 y α=0.05. El análisis estadístico fue realizado comparando la respuesta de la resistencia a la tensión ante la incorporación de los distintos aditivos al PLA entre los mismos espesores en DM.

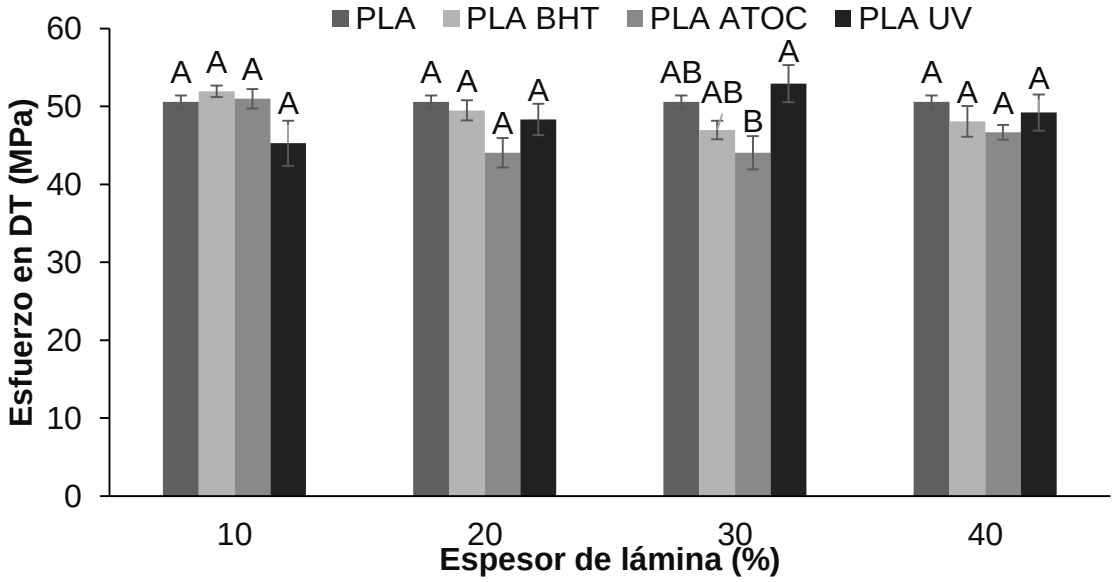


Figura 27. Resistencia a la tensión de PLA, PLA+BHT, PLA+ATOC y PLA+UV en DT.*Los valores son expresados como el resultado de la media ± EE. Las letras iguales indican que no hubo diferencia estadísticamente significativa mediante ANOVA con la prueba deTukey con n=4 y α=0.05. El análisis estadístico fue realizado comparando la respuesta de la resistencia a la tensión ante la incorporación de los distintos aditivos al PLA entre los mismos espesores en DT.

Los resultados de resistencia tensil y elongación obtenidos en este trabajo fueron similares a los obtenidos por Jamshidian *et al.* (2012), quienes consiguieron valores de 58.0 ± 2.8 MPa y 3.6 ± 0.2 % en PLA solo, además de 54.7 ± 3.5 MPa y 3.0 ± 0.4 % en mezclas de PLA+BHT. Los autores concluyen que el aditivo BHT tuvo efecto negativo en las propiedades mecánicas del PLA al disminuirlas.

Es bien sabido que la cristalinidad del PLA juega un rol importante en las propiedades mecánicas y comportamiento en rigidez, así como, el módulo de Young del polímero y la homogeneidad del aditivo-polímero (Harris y Lee, 2008; Jamshidian *et al.,* 2012). Además, los mecanismos de deformación en sistemas de polímeros amorfos por debajo de su Tg son controlados por la densidad molecular y la rigidez. Joziasse *et al.* (1996) reportaron que existe una relación inversa entre la rigidez y el contenido de isómero D-láctico presente en copolímero de PLA. Por lo tanto, la rigidez de la cadena aumenta con la estereorregularidad.

En el caso de láminas adicionadas con antioxidantes, las cadenas del polímero presentan menor movilidad, menor volumen libre y una estructura más llena que aquellas adicionadas con SCA. El contenido de isómero D-láctico hace que las cadenas del polímero sean más flexibles resultando en un menor modulo y tensión (Gámez-Pérez *et al.,* 2011).

Las láminas de PLA presentaron 7.69 ± 1.51 % de elongación de en DM. Esta propiedad se modificó visiblemente con el incremento del espesor, sin embargo no se observó una relación entre esta variable con la incorporación de los aditivos, ni con el incremento de espesor (Figura 28).

En DT el PLA presentó 3.64 ± 0.1 % de elongación, la incorporación de ATOC y UV afectó ésta propiedad al disminuir su valor en 69.50 y 70.33 %, respectivamente (Figura 29).

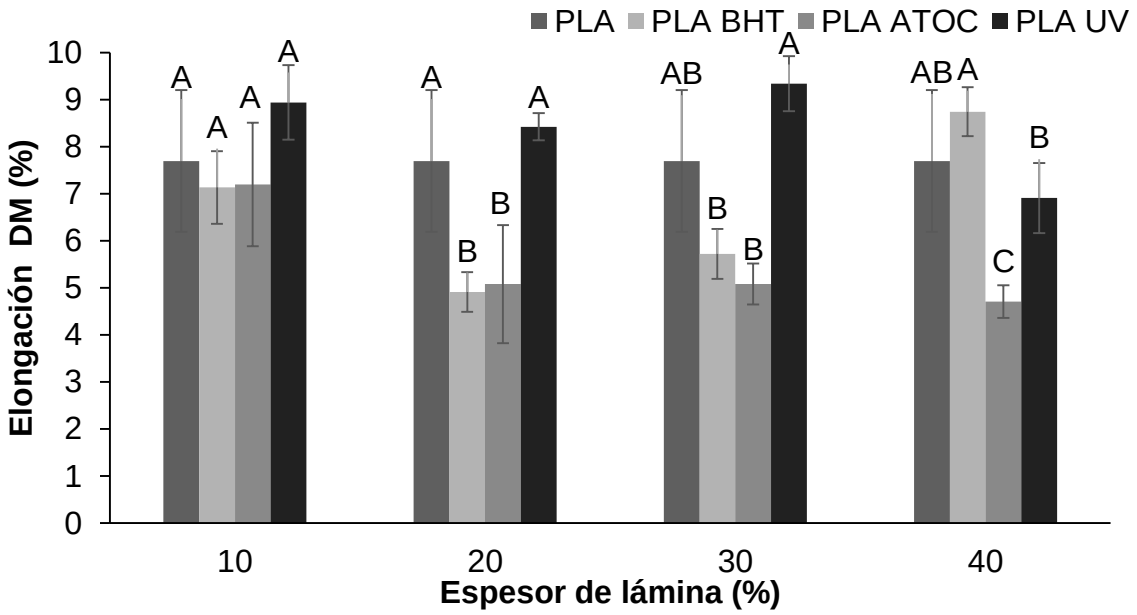


Figura 28. Elongación de láminas de PLA PLA+BHT, PLA+ATOC y PLA+UV en DM. * Los valores son expresados como el resultado de la media ± EE, las letras iguales indican que no hubo diferencia estadísticamente significativa mediante ANOVA con una prueba de Tukey con n=4 y α=0.05. El análisis estadístico fue realizado comparando la respuesta de elongación ante la incorporación de los distintos aditivos al PLA entre los mismos espesores en DM.

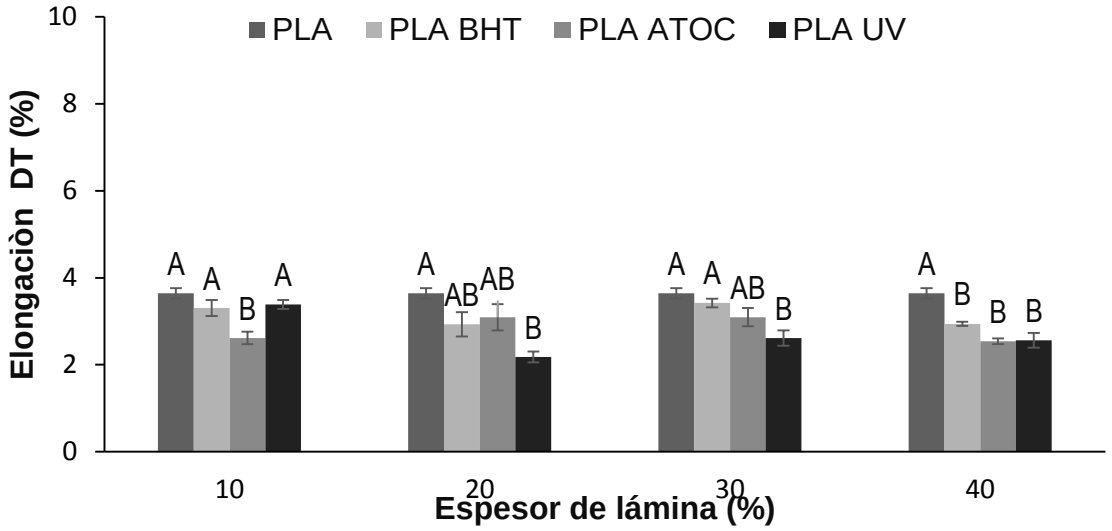


Figura 29. Elongación de láminas de PLA, PLA+BHT, PLA+ATOC y PLA+UV en DT. *Los valores son expresados como el resultado de la media ± EEM, las letras iguales indican que no hubo diferencia estadísticamente significativa mediante ANOVA con una prueba de Tukey con n=4 y α=0.05. El análisis estadístico fue realizado comparando la respuesta de elongación ante la incorporación de los distintos aditivos al PLA entre los mismos espesores en DT.

El PLA está ampliamente reportado como un material rígido con valores de elongación de 7.0 % que comparado con materiales como el PET o PP son muy bajos (Inkinen *et al.,* 2011). Cualidad que limita su uso para fabricación de contenedores termoformados (Hwang *et al.,* 2013). Otro aspecto a recalcar es que la elongación en DM fue hasta 37.0 % mayor que en DT.

VI.2.4.3 Punción

La punción fue evaluada como la resistencia que presenta el polímero PLA y sus mezclas con aditivos, ante la penetración. En la Figura 30, se registran los valores de resistencia a la punción que mostraron las láminas al ser adicionadas con 1.0 a 4.0 % en peso de SCA, donde se corrobora que no existió diferencia estadísticamente significativa en la energía al punto de penetración de los tratamientos comparados con el PLA, a excepción de PLA+SCA 1.0 %. Sin embargo, esta respuesta no se puede atribuir a la concentración del aditivo sino a la heterogeneidad de la distribución y a la baja compatibilidad del aditivo con el polímero.

Las láminas adicionadas con antioxidantes y estabilizador de UV registraron valores de resistencia a la penetración numéricamente mayores al PLA monocapa (Figura 31), cabe mencionar que la respuesta de esta variable ante el incremento del espesor, no registró una tendencia marcada y, la interacción aditivo-espesor no se observó, a excepción de PLA+BHT, que registró mayor resistencia con el incremento del espesor de las láminas (Figura 31).

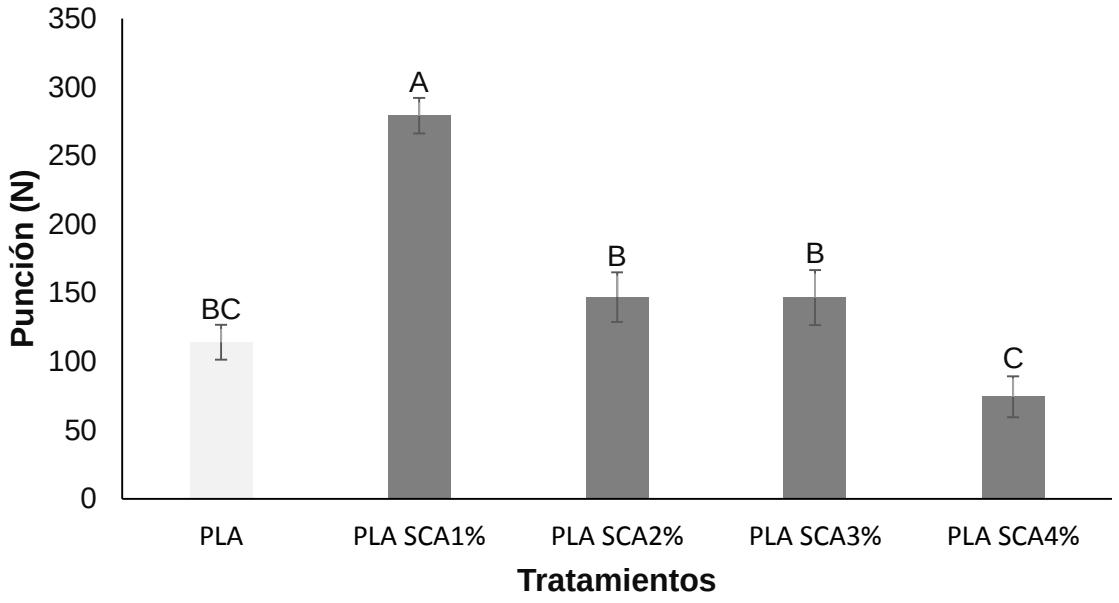


Figura 30. Punción de láminas de PLA y PLA+SCA. *Los valores son expresados como el resultado de la media ± EE, las letras iguales indican que no hubo diferencia estadísticamente significativa mediante ANOVA con una prueba deTukey con n=4 y α=0.05. El análisis estadístico fue realizado comparando el efecto del los distintos niveles de SCA en la resistencia ala punción del PLA vs PLA (control).

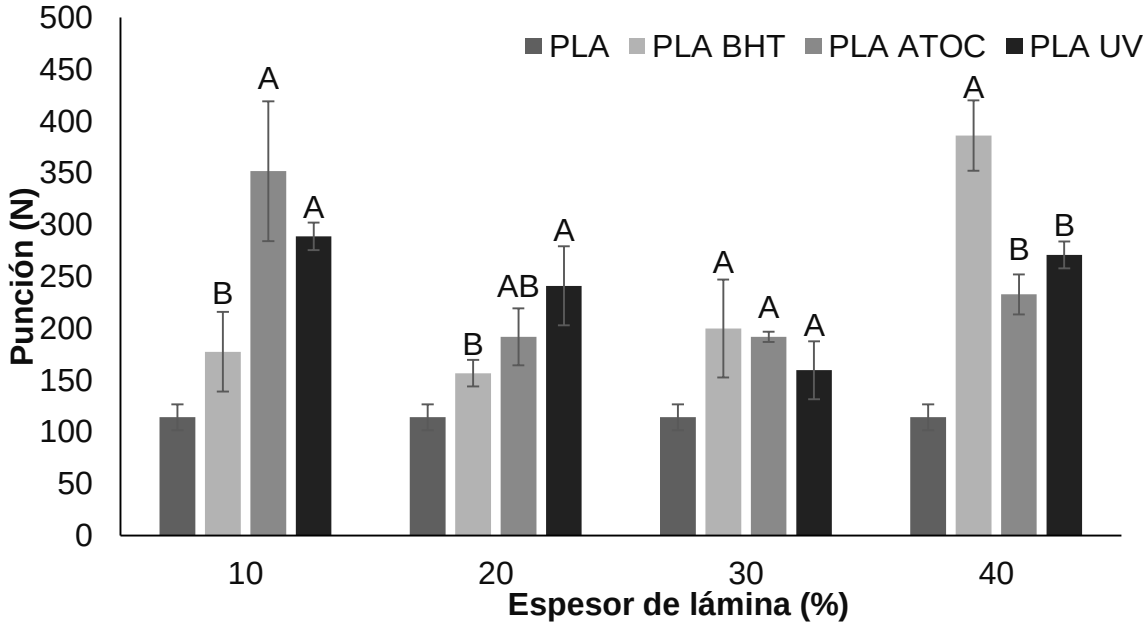


Figura 31. Punción de láminas de PLA, PLA+BHT, PLA+ATOC y PLA+UV. *Los valores son expresados como el resultado de la media ± EE, las letras iguales indican que no hubo diferencia estadísticamente significativa mediante ANOVA con una prueba deTukey con n=4 y α=0.05. El análisis estadístico fue realizado comparando la respuesta de la resistencia a la punción ante la incorporación de los distintos aditivos al PLA entre los mismos espesores de lámina.

Lopez-Rubio *et al.* (2011) caracterizaron la estabilidad mecánica y ante radiación UV de biopoliésteres PLA, PCL y polihidroxibutirato-co-valerato (PHBV) conteniendo caroteno. Ellos demostraron que el efecto plastificante del caroteno resultó en un incremento significativo de la deformación a la ruptura y bajo módulo de Young, pero los valores obtenidos a partir de la medición del PLA, son similares a los de este estudio.

Asi también, se corroboró mecánicamente que la incorporación de aditivo secuestrador de oxígeno a través del PLA, no fue efectivo al manifestar un comportamiento tanto limitado como poco dependiente de la concentración del aditivo. En el caso de los aditivos BHT, ATOC y UV, los resultados indicaron que su incorporación al PLA modifica significativamente las características de tensión, rasgado y punción, al disminuir estas propiedades. Por lo que su uso es posible en polímeros para la manufactura de envases para alimentos, considerando que los materiales obtenidos registraron menores propiedades mecánicas que el PLA.

Cuadro 8. Propiedades de rasgado (DM y DT), punción, elongación a la ruptura (DM y DT) y tensión (DM y DT) de láminas de PLA y PLA adicionadas con antioxidantes (ATOC y BHT), estabilizador UV y SCA.

	ESPESOR	RASGADO (N/mm)		PUNCIÓN (N/mm)	ELONGACIÓN (%)		TENSIÓN (N/mm)	
Tratamiento	**mm y %**	**DM**	**DT**		**DM**	**DT**	**DM**	**DT**
PLA	**0.25**	57.80±0.85	57.40±1.25	114.09±2.57	7.69±1.51	3.71±0.25	46.4±0.90	49.61±2.66
PLA SCA1	**0.25**	64.70±0.59	71.40±0.95	279.24±2.65	5.05±0.82	3.32±0.44	52.7±2.38	52.32±2.25
PLA SCA2	**0.25**	57.50±1.20	70.70±1.24	147.05±3.69	7.60±2.53	3.69±0.48	51.1±1.28	50.40±2.02
PLA SCA3	**0.25**	60.30±0.96	67.90±2.23	146.74±4.09	4.12±0.64	2.75±0.24	51.8±4.65	53.39±2.26
PLA SCA4	**0.25**	56.10±2.25	71.70±1.23	74.34±3.05	5.22±0.81	2.92±2.22	51.6±1.28	53.77±2.64
PLA	**0.25**	57.54±0.79 a	56.35±0.73a	114.08±12.62c	7.69±1.51a	3.64±0.12ª	46.24±0.57a	50.58±0.83ª
PLA BHT	**10**	47.29±5.96 ab	52.87±2.21a	177.32±38.42bc	7.13±0.77a	3.30±0.19ª	49.17±1.51a	51.94±0.74ª
PLA ATOC	**10**	51.00±3.22 ab	56.25±4.09a	351.64±67.49a	7.20±1.31a	2.61±0.14b	44.74±3.63a	50.99±1.25ª
PLA UV	**10**	38.37±5.55 b	38.58±4.02b	288.58±13.28ab	8.94±0.79a	3.38±0.10ª	45.90±0.92a	45.27±2.90ª
PLA	**0.25**	38.37±5.56ab	56.35±0.73b	114.08±12.62c	7.69±1.51a	3.64±0.12ª	46.24±0.57a	50.58±0.83ª
PLA BHT	**20**	38.37±5.57a	72.82±3.59a	156.63±12.75bc	4.91±0.42a	2.93±0.28ab	48.29±0.28a	49.49±1.30ª
PLA ATOC	**20**	38.37±5.58b	50.83±5.37b	196.49±27.56ab	8.85±1.25a	2.99±0.30ab	48.65±3.91a	47.56±1.88ª
PLA UV	**20**	38.37±5.59b	58.69±4.02b	240.99±38.27a	8.42±0.27a	2.17±0.13b	45.97±0.27a	48.33±2.01ª
PLA	**0.25**	38.37±5.60ab	56.35±0.73b	114.08±12.62a	7.69±1.51ab	3.64±0.12ª	46.24±0.57a	50.58±0.83ab
PLA BHT	**30**	38.37±5.61a	79.42±7.32a	199.80±47.18a	5.72±0.53ab	3.42±0.10ª	46.48±0.63a	46.97±1.18ab
PLA ATOC	**30**	38.37±5.62ab	60.56±3.13b	191.79±67.49a	5.08±0.43b	3.09±0.21ab	46.54±1.94a	44.04±2.13b
PLA UV	**30**	38.37±5.63ab	57.83±4.47b	159.47±27.89a	9.34±0.59a	2.61±0.18b	43.52±2.89a	52.92±2.36ª
PLA	**0.25**	38.37±5.64b	56.35±0.73b	114.08±12.62c	7.69±1.51ab	3.64±0,12ª	46.24±0.57a	50.58±0.83ª
PLA BHT	**40**	38.37±5.65a	74.55±6.15b	385.96±34.08a	8.74±0.52a	2.94±0.05b	47.15±0.53a	48.08±1.97ª
PLA ATOC	**40**	38.37±5.66ab	59.18±2.54b	232.71±19.34b	4.71±0.35b	2.53±0.07b	53.61±4.45a	46.68±0.94ª
PLA UV	**40**	38.37±5.67ab	57.30±3.26b	270.71±12.96b	6.91±0.75ab	2.56±0.17b	47.05±0.60a	49.21±2.31ª

*Los valores son el resultado de la media ± EE. La comparación de medias cuyas letras son diferentes indican diferencias significativas entre tratamientos comparados con el PLA. PLA=ácido poliláctico (control); Las mezclas PLA BHT, PLA ATOC y PLA UV son tratamientos conteniendo el aditivo correspondiente. DM= dirección máquina y DT= dirección transversal

VI.3 Migración de antioxidantes

Es necesario estudiar el comportamiento que presenta la migración o difusión de elementos agregados intencionalmente a las matrices poliméricas (en este caso, láminas adicionadas de PLA) de un EA. En este trabajo, la migración de antioxidantes BHT y ATOC agregados al 3.0 % en matrices poliméricas de PLA en simuladores alimentarios: agua, metanol al 95.0 % y aceite de cártamo comercial Oleico® fue estudiada desde dos puntos de vista: temperatura y espesor de lámina.

VI.3.1 Tiempo de retención de antioxidantes y curva patrón.

Los tiempos de retención de los analitos BHT y ATOC quedaron establecidos a los 2.7 ± 0.2 y 14.6 ± 0.8 minutos, respectivamente (Anexo 4). A partir de los datos generados mediante el área bajo la curva a las respectivas concentraciones de los analitos, las ecuaciones que definieron la concentración de AOX fueron: $y=10.021x - 2.522$ para BHT, $y=3.530x + 4.700$ para ATOC con una r^2 de 0.99 (Anexos 4 y 4.1).

VI.3.2 Determinación de la perdida de antioxidantes

La pérdida de antioxidantes por efecto de las condiciones de procesado (temperatura, presión y tiempo) fue de 40.5 ± 2.85 % para el ATOC y 38.75 ± 2.42 % para el BHT, como se muestra en el Cuadro 12. En ese mismo cuadro se registran los porcentajes de pérdida de los antioxidantes por el proceso de extrusión.

Cuadro 9. Registro de la pérdida de butil hidroxitolueno (BHT) y α-tocoferol (ATOC) en láminas de PLA después del proceso de extrusión.

Tratamientos	Pérdida (%)
Ta25 °C	41 ± 3.6
Ta8 °C	40 ± 2.1
Tb25 °C	37.75 ± 2.2
Tb8 °C	39.75 ± 2.6

* Los datos son el promedio de n=4 repeticiones ± SD. Ta=tratamiento con α-tocoferol (ATOC); Tb= tratamientos con butil hidroxitolueno (BHT).

Hay estudios que reportan altas perdidas de antioxidantes por efecto del procesado de poliolefinas. Granda-Restrepo *et al.* (2009) obtuvieron pérdidas de 23.3 % de ATOC en láminas de LDPE adicionadas con 4 % en peso, en un proceso de co-extrusión. Manzanarez-López *et al.* (2011) reportaron una pérdida de 15.67 % de ATOC por efecto de las condiciones de procesado de las láminas de PLA+ATOC y mencionan que el ATOC no fue consumido durante el proceso de extrusión del PLA a temperaturas de 170 °C y Graciano-Verdugo *et al.* (2010) obtuvieron pérdidas de 24.65 %. Ortiz-Vázquez *et al.* (2011) adicionaron BHT a películas de PLA en mezclado en fundido en un extrusor monohusillo, reportaron pérdidas de 52.0 % del antioxidante, misma que fue atribuida a las condiciones de procesado como la temperatura durante el mezclado en mono husillo y características intrínsecas del antioxidante, evaporación del antioxidante, degradación térmica y actividad del antioxidante, similar a los resultados aquí reportados. La gran diferencia entre las temperaturas de fusión del PLA y los antioxidantes, así como la alta volatilidad, explican la pérdida de estos durante la extrusión. El PLA es un polímero que, durante su procesado presenta reacciones de hidrólisis causadas por escisión de las cadenas, principalmente en los enlaces éster del PLA, lo que ocasiona su pérdida en Mn (Manzanarez-López *et al.,* 2011).

VI.3.3 Migración de antioxidantes a través del tiempo

Los ensayos de liberación de antioxidantes BHT y ATOC en agua y aceite comercial Oleico® a 8 y 25 °C no registraron migración a las 360 h de monitoreo.

La liberación o migración de los antioxidantes BHT y ATOC en metanol fue de forma gradual a partir de las 2 h y hasta 360 h de exposición tanto a 8 como 25 °C (Figuras 32-35). La migración varió en función del tipo de antioxidante, se encontró que ATOC presentó una migración más alta que BHT bajo las mismas condiciones. Sin embargo, el comportamiento de esa liberación fue similar.

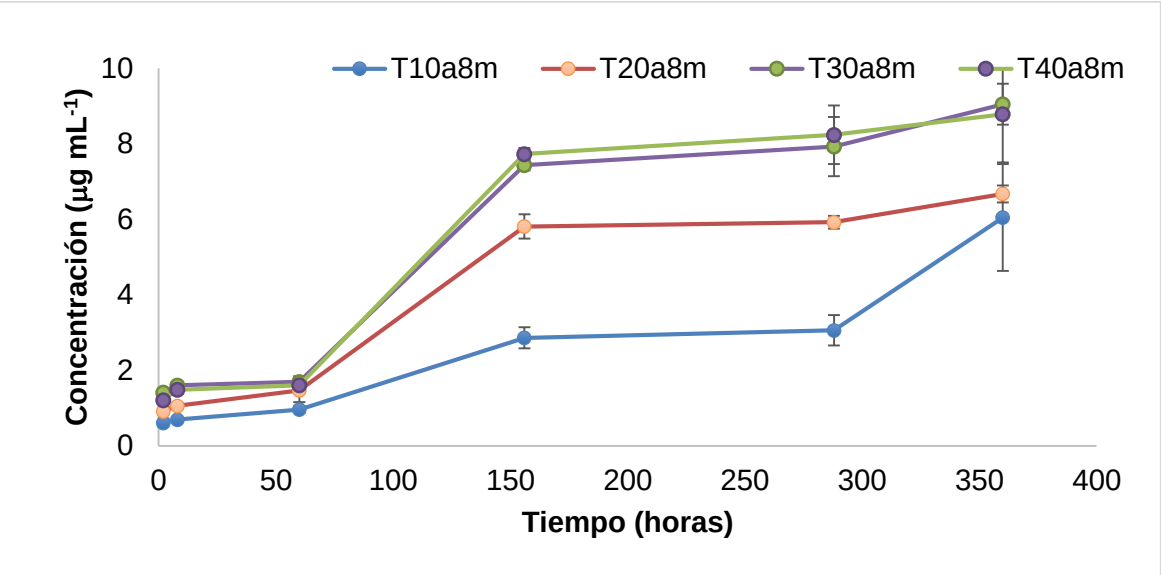


Figura 32. Migración de α-tocoferol (ATOC) en metanol al 95 % a 8 °C. T10a8m=Tratamiento con 10 % de espesor, ATOC expuesto en metanol a 8 °C; T20a8m= Tratamiento con 20 % de espesor, ATOC expuesto en metanol a 8 °C; T30a8m= Tratamiento con 30 % de espesor, ATOC expuesto en metanol a 8 °C y T40a8m= Tratamiento con 30 % de espesor, ATOC expuesto en metanol a 8 °C.

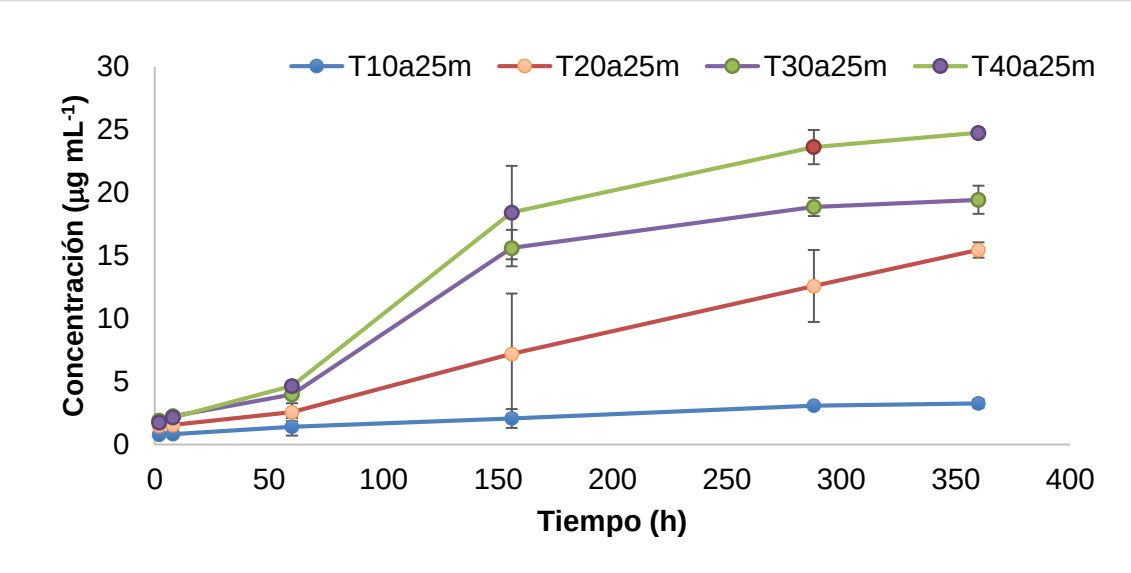


Figura 33. Migración de α-tocoferol (ATOC) en metanol al 95 % a 25 °C. T10a25m=Tratamiento con 10 % de espesor, ATOC expuesto en metanol a 25 °C; T20a25m= Tratamiento con 20 % de espesor, ATOC expuesto en metanol a 25 °C; T30a25m= Tratamiento con 30 % de espesor, ATOC expuesto en metanol a 25 °C y T40a25m= Tratamiento con 30 % de espesor, ATOC expuesto en metanol a 25 °C.

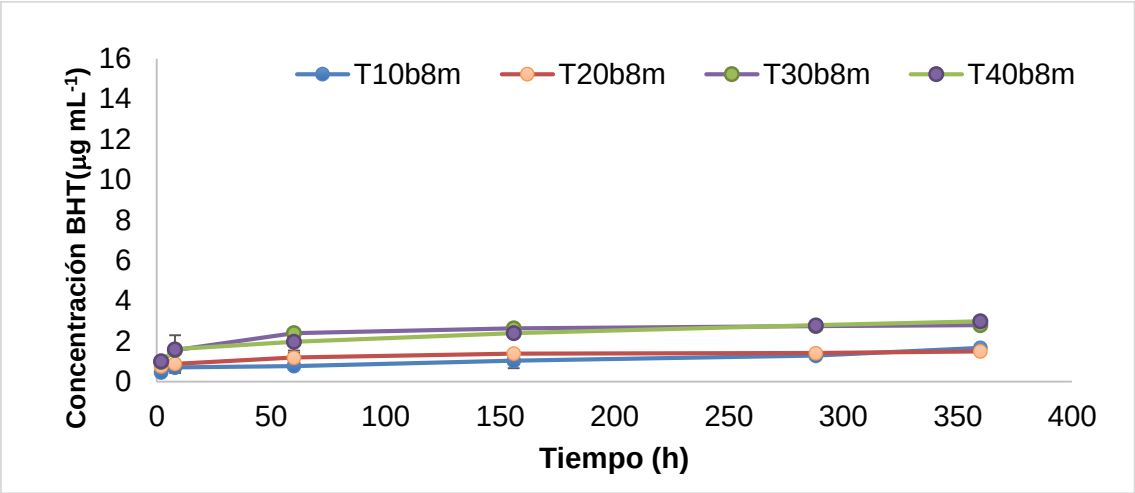


Figura 34. Migración de butil hidroxitolueno (BHT) en metanol al 95 % a 8 °C. T10b8m=Tratamiento con 10 % de espesor, BHT expuesto en metanol a 8 °C; T20b8m= Tratamiento con 20 % de espesor, BHT expuesto en metanol a 8 °C; T30b8m= Tratamiento con 30 % de espesor, BHT expuesto en metanol a 8 °C y T40b8m= Tratamiento con 30 % de espesor, BHT expuesto en metanol a 8 °C.

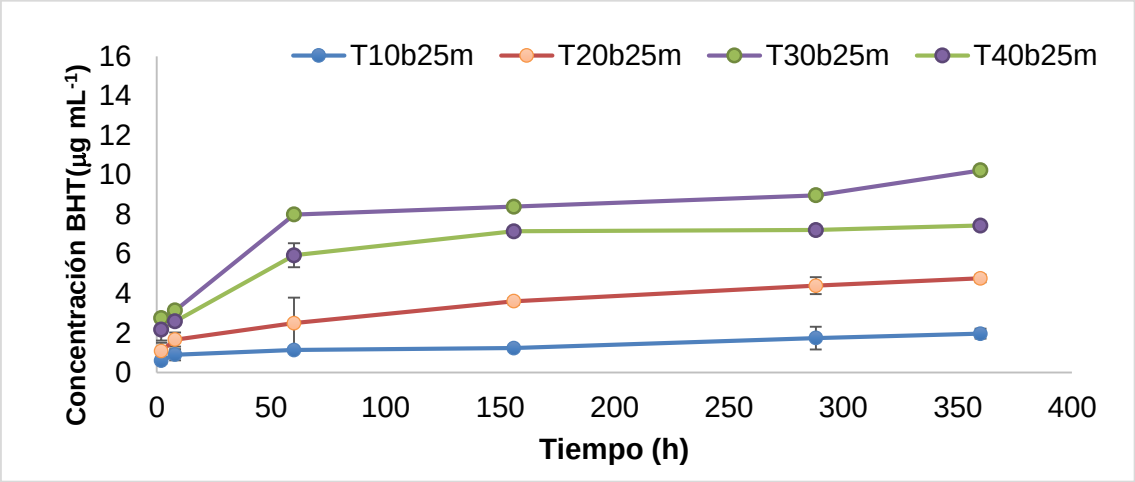


Figura 35. Migración de butil hidroxitolueno (BHT) en metanol al 95 % a 25 °C. T10b25m=Tratamiento con 10 % de espesor, BHT expuesto en metanol a 25 °C; T20b25m= Tratamiento con 20 % de espesor, BHT expuesto en metanol a 25 °C; T30b25m= Tratamiento con 30 % de espesor, BHT expuesto en metanol a 25 °C y T40b25m= Tratamiento con 30 % de espesor, BHT expuesto en metanol a 25 °C.

VI.3.4 Influencia de la temperatura en la migración de butil hidroxitolueno y α-tocoferol a los 360 h de estudio

Al comparar la migración total a 360 h se encontró que tanto BHT como ATOC a 25 °C migraron más que a 8 °C en todos los casos (Figuras 36 y 37). En estas mismas figuras es posible observar que las láminas de igual espesor expuestas a diferentes temperaturas, tuvieron una variación en su migración. En el caso del BHT a 25 °C, este parámetro fue 33.81 ± 6.36 % mayor que a 8 °C, si observamos la Figura 36, podemos observar que incluso el efecto de la temperatura a 25 °C marca diferencias estadísticamente significativas según el espesor de la lámina, siendo la de 30% la que presenta la mayor migración. Para la temperatura de 8 °C las diferencias estadísticas respecto al espesor de las láminas es menor, siendo 10 y 20 % estadísticamente iguales así como lo son 30 y 40 %. ATOC a 25 °C tuvo una migración 41.71 ± 5.67 % mayor que a 8 °C (Figura 37), siendo las láminas de 40 % de espesor a 25 °C, las que presentan la mayor migración y es estadísticamente significativa con respecto al resto de espesores.

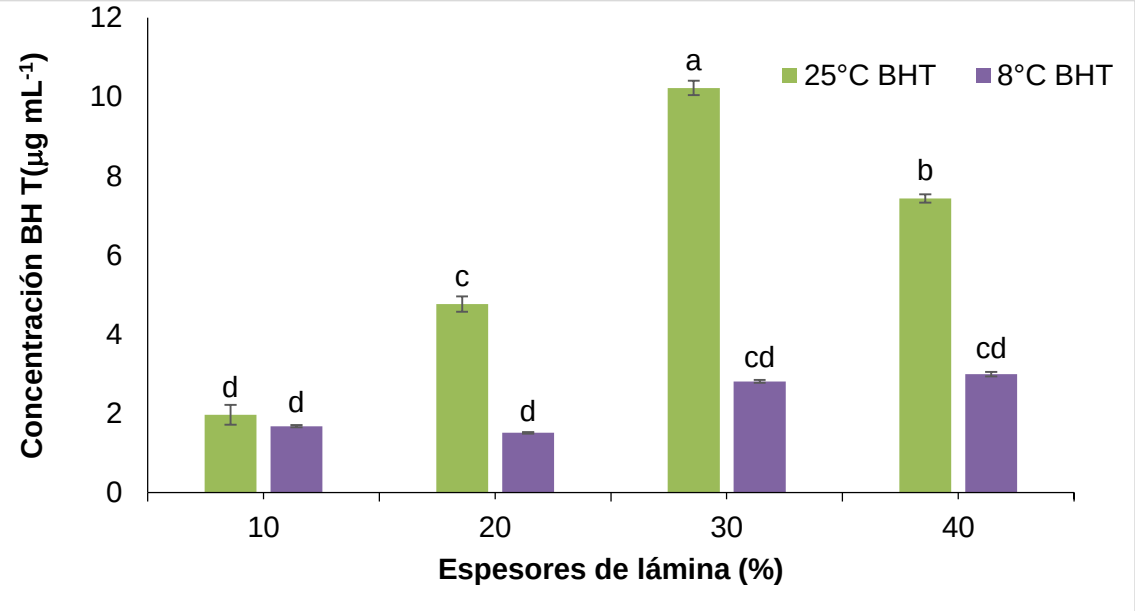


Figura 36. Comparación de la migración de butil hidroxitolueno (BHT) a 8 y 25 °C a 360 h. Los resultados representan el promedio de n=4 repeticiones ± SD. El analisis estadístico se realizó comparando la migración a 360h de los diferentes espesores de lámina entre el mismo aditivo

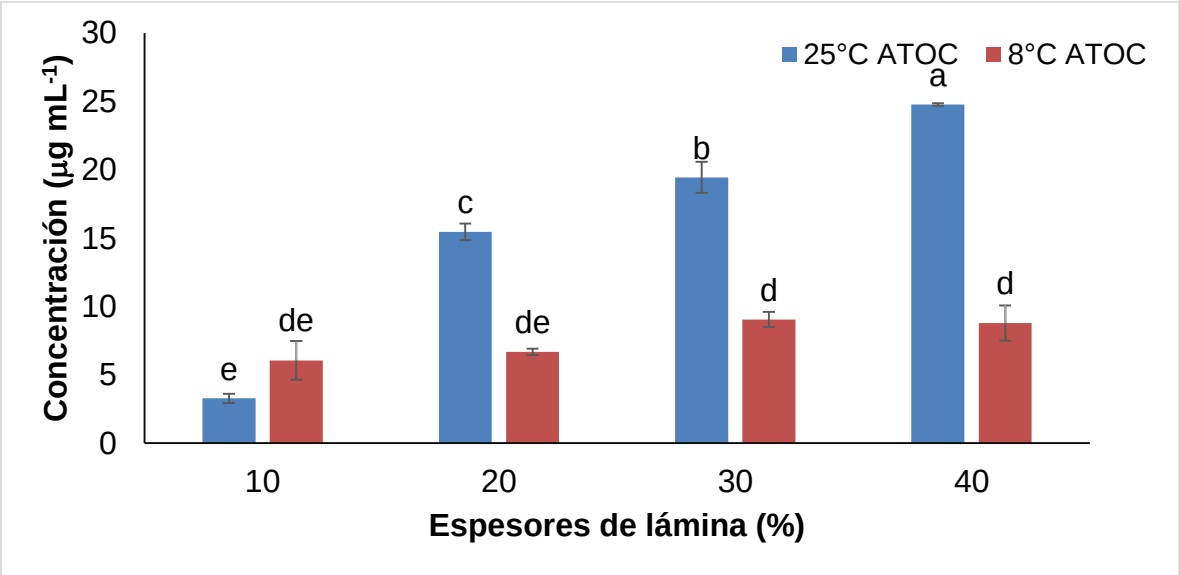


Figura 37. Comparación de tasas de migración de α-tocoferol (ATOC) a 8 y 25 °C a 360 h. Los resultados representan el promedio de n=4 repeticiones ± SD. El analisis estadístico se realizó comparando la migración a 360h de los diferentes espesores de lámina entre el mismo aditivo

VI.3.5 Comparación de las concentraciónes de migración de BHT y ATOC a 360 h en función de la temperatura y espesores

La migración de ATOC fue estadísticamente mayor, siendo un 37.18±13.36 % mayor que BHT a 25 °C, independientemente de los espesores que presentaron las láminas, a excepción de los tratamientos T10a25m y T10b25m (Figura 38), los cuales no presentaron diferencias estadísticamente significativas. La misma figura, muestra que el espesor no influyó en la tasa de migración del antioxidante, al no encontrarse diferencias estadísticamente signifiativas para BHT, sin embargo para ATOC si se observaron diferencias significativas por efecto de los diferentes espesores de lámina.

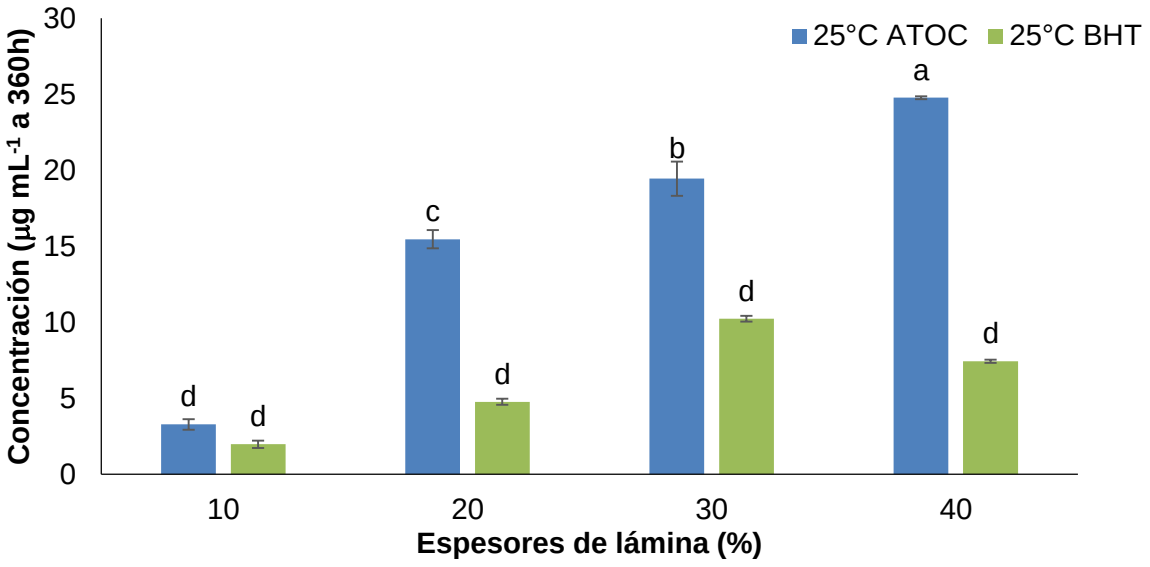


Figura 38. Comparación de la migración de α-tocoferol (ATOC) y butil hidroxitolueno (BHT) en metanol a 25 °C a 360 h. Los resultados representan el promedio de n=4 repeticiones ± SD. El analisis estadístico se realizó comparando la migración a 360h de los diferentes espesores de lámina entre el mismo aditivo

La migración de ATOC fue mayor estadísticamente, a 8 °C fue 29.23 ± 5.91 % mayor que BHT a las 360 h de estudio (Figura 39). Mediante ANOVA (α=0.05 %) se corroboró que a 25 °C la migración de ATOC fue diferente estadísticamente entre sí, al comparar el resultado de esta variable a 360 h por efecto de los diferentes espesores de lámina, mientras que el BHT no mostró diferencias significativas Mediante ANOVA (α=0.05 %) (Figura 38). A 8 °C la migración de BHT por efecto de los diferentes espesores de lámina, fueron iguales estadísticamente (α=0.05 %) (Figura 39). A esta misma temperatura, la migración de ATOC mostro diferencias estadísticamente significativas por efecto de los diferentes espesores de lámina.

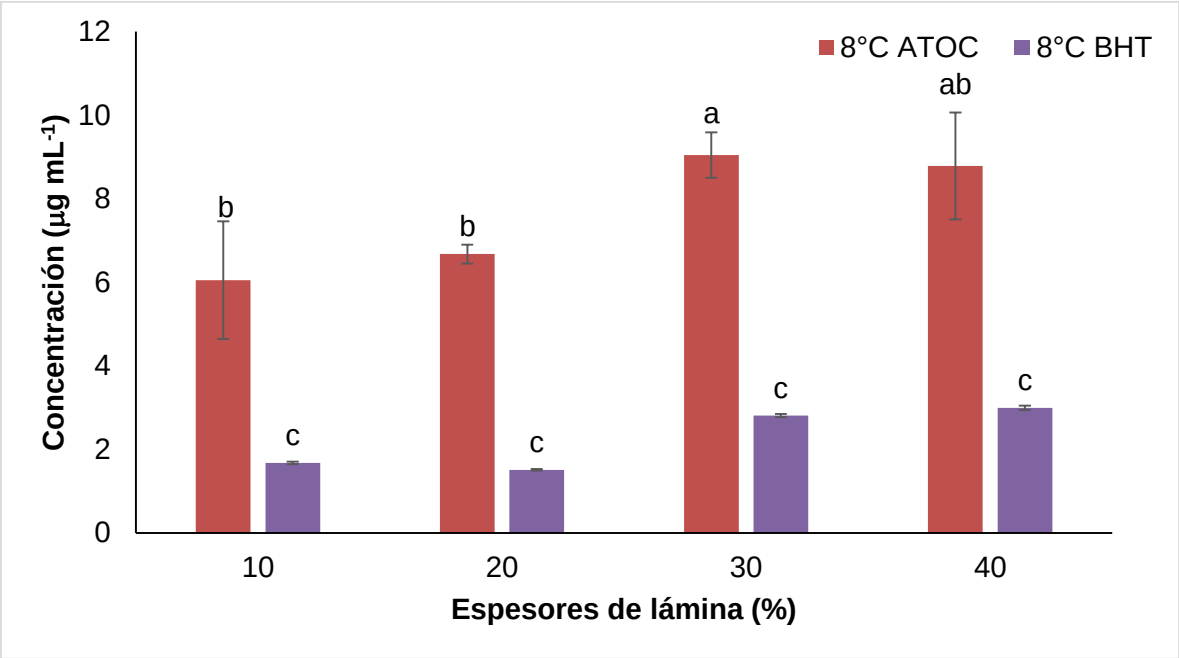


Figura 39. Comparación de la migración de α-tocoferol (ATOC) y butil hidroxitolueno (BHT) en metanol a 8 °C a 360 h. Los resultados representan el promedio de n=4 repeticiones ± SD. El analisis estadístico se realizó comparando la migración a 360 h de los diferentes espesores de lámina entre el mismo aditivo.

Ortiz-Vázquez *et al.* (2011) adicionaron BHT a películas de PLA en mezclado durante el fundido en extrusor monohusillo, encontraron que la adición de BHT al 0.79 % redujo en 8 % la fuerza tensil del polímero. En cuanto a la migración del antioxidante, reportaron que no hubo liberación de éste en agua a los 100 días a temperatura de 43 °C, la liberación del antioxidante en aceite de coco fue menor que en etanol al 95 % obteniendo liberaciones de 3.91 y 13.2 % de BHT a 23 y 43°C durante 100 días, respectivamente. En este estudio, se obtuvo una migración global de 6.24 % en ATOC y 2.08 % en BHT a los 15 días de monitoreo. Adicional al trabajo establecido, se realizó un monitoreo a los 30 y 60 días de exposición de las láminas. La cuantificación final se realizó con el fin de conocer la tasa de liberación de los antioxidantes en porcentaje y su incremento durante este tiempo en comparación con los 360 h. Se encontró que la migración de ATOC fue de 83.33 % y en BHT de 68.6 % a 60 días de exposición, donde se corroboró que la diferencia en el porcentaje de ATOC y BHT liberado de los 15 días (360 h) a 60 días (1440 h) de monitoreo, fue de 61 y 67 % respectivamente (Cuadro 13).

Cuadro 10. Comparación de la migración de butil hidroxitolueno (BHT) y α-tocoferol (ATOC) a 8 y 25 °C en diferentes días de muestreo.

	Migración en %		
Antioxidantes	**15 días**	**30 días**	**60 dias**
Ta25 °C	7.42±2.7	49.25±5.6	85.37±1.1
Ta8 °C	5.06±3.5	40.25±7.5	81.25±6.5
Tb25 °C	2.85±0.7	47.62±8.3	66.9475±4.5
Tb8 °C	1.30±0.6	32.50±3.1	70.25±7.5

Ta=Tratamiento con α-tocoferol (ATOC); Tb= Tratamiento con butil hidroxitolueno (BHT). Los resultados representan el promedio de n=4 repeticiones.

Los cambios en el porcentaje de migración de antioxidante se deben a que, a medida que se produce el proceso de difusión, el gradiente va cambiando con el tiempo, y por tanto, el flujo se va haciendo más lento. Manzanarez-López *et al.* (2011) estudiaron la migración de ATOC desde PLA usando etanol a 13 °C, reportaron que después de 60 días de exposición la liberación del antioxidante fue solo de 12.7 %, sin obtener un punto de equilibrio a esta temperatura, mientras que a 43, 33 y 23 °C, el punto de equilibrio fue a 35.5 h, 269.0 h y 124.0 h. Dichos resultados comparados con los encontrados en este estudio, son similares ya que el monitoreo durante 15 días indicó que aun después de las 360.0 h había liberación del ATOC. Ortiz-Vázquez *et al.* (2011) encontraron un decremento del tiempo de equilibrio con el incremento de la temperatura, lo que corresponde al incremento de las tasas de liberación de antioxidantes a la temperatura de 25 °C. Los mismos autores reportaron una tasa de liberación de BHT de 91.0, 84.0 y 65.0 % a 43, 31 y 23 °C en etanol respectivamente, después de 100 días. En este estudio se reportó una liberación global de 64.9 y 68.95 % a 8 y 25 °C, respectivamente.

El incremento de la temperatura ocasiona movilidad molecular en el PLA, cuanto más se aproxima a la Tg, mayor es la relajación de las cadenas, que da como resultado el movimiento entre estas (Mutsuga *et al.,* 2008), ocasionando la difusión del elemento que mayor afinidad tiene con el medio. Manzanarez-López *et al*., (2011) mencionan que el etanol es un solvente agresivo que puede penetrar las cadenas del PLA y promover la difusión del ATOC, pero que en el caso de sistemas alimentarios reales (como aceites o polvo de leche), el promotor es la

interacción positiva entre la matriz polimerica-ATOC-medio graso en contacto con el sistema. Los mismos autores reportan que la mobilidad del ATOC en poliolefinas hacia medios grasos es posible tanto por la similitud de las cadenas del acido graso y del PE, pero también la solubilidad del AOX promueve la interacción con el medio graso. El ATOC es una sustancia de consistencia oleosa, sin embargo, es poco compatible con la estructura del PLA, pues el PLA es un poliéster con grupos carboxílicos esterificados que pueden interactuar con el grupo hidroxilo del ATOC.

La difusión de compuestos AOX a través de un polímero es función además, de la energía de activación (Soto-Valdez *et al.,* 2011). Este parámetro es dependiente de la afinidad molecular entre las sustancias involucradas y la temperatura expuesta. Manzanarez-López *et al.* (2011) encontraron que, a menor cantidad de energía requerida para romper las interacciones entre los grupos polares del ATOC y PLA, la capacidad de sorción del etanol por la matriz polimérica y la solubilidad de ATOC en etanol, mayor será la tasa de difusión del AOX. El ATOC tiene un solo grupo hidroxilo y su cadena consta de13 carbonos, lo que permite la interacción moderada con las cadenas del PLA (grupos polares), esto explica la alta tasa de migración de ATOC en metanol tanto a 8 y 25 °C.

En el caso del BHT, la escasa liberación hacia el agua, es explicada por la nula afinidad y solubilidad del AOX en agua. El BHT, PLA y el agua, son compuestos polares y su afinidad puede ser estimada por la distancia absoluta entre los compuestos. Ortiz-Vazquez *et al.,* (2011) calcularon la distancia relativa entre el PLA-BHT (2.37 $MPa^{1/2}$), PLA-agua (26.1 $MPa^{1/2}$), PLA-aceite de coco (6.7 $MPa^{1/2}$) y PLA-etanol (20.5 $MPa^{1/2}$), demostraron que la afinidad entre el PLA-BHT (2.37 $MPa^{1/2}$) es mas alta que PLA-solventes, lo que explica la fuerte retención del BHT con el polímero y como resultado bajas concentraciones de migración, comparado con el ATOC, así como baja o nula migración en el agua.

La interacción molecular entre AOX-PLA y la baja afinidad y solubilidad con el agua, restringió la migración de las sustancias hacia el medio, mientras que la migración de AOX desde el PLA al etanol, es función de la temperatura (energía

de activación, que de ATOC desde una matriz de PLA hacia es etanol es menor (96.2 kJ mol^{-1}) que la del BHT (164.7±27.7 kJ mol^{-1})), lo cual explica las diferencias entre la migración de ambos AOX (Manzanarez-López *et al.,* 2011; Ortiz-Vazquez *et al.,* 2011).

En este trabajo, las láminas de PLA co-extruidas y adicionadas con antioxidantes (BHT y ATOC) demostraron ser matrices activas capaces de liberar compuestos en simuladores de alimentos grasos. Por lo tanto, estas láminas, deberían tiener la capacidad de retardar los procesos de oxidación en alimentos.

El BHT elimina reacciones en cadena causados por radicales libres mediante la donación de atomos de hidrógeno a los radicales libres, produciendo compuestos más estables (Byun *et al.,* 2010; Ortíz-Vázquez *et al.,* 2011). La incorporación de BHT en alimentos tipo emulsión está regulado en EUA por la FDA, es una sustancia reconocida como GRAS cuando su concentración no supera el 0.02 % en relación al contenido de grasa en el alimento (CFR, 2010).

El ATOC es un antioxidante ampliamente utilizado en la protección de alimentos envasados de naturaleza lipídica, debido a su gran capacidad antioxidante, aceptada además como una sustancia GRAS por la FDA, lo que permite su uso en humanos (Tian *et al.,* 2013). Al no modificar las propiedades físico-mecánicas, los antioxidantes BHT y ATOC son factibles para ser utilizados como protectores del polímero durante el procesado, al mismo tiempo que protege los productos alimentarios, al permitir su liberación gradual durante la vida de anaquel de los productos contenidos, que comparado con un sistema convencional (donde la agregación de estas sustancias es al 100 % a principio del envasado del producto) es factible proteger los productos por más tiempo.

VII. CONCLUSIONES

La adición de BHT, UV y ATOC no modificó las Tm y Tg del PLA como se demostró con los análisis de TGA y DSC, por lo que su incorporación no altera las condiciones del procesado del PLA.

Las propiedades barrera de las láminas de PLA presentaron tasas de 35 ± 2.5 g m^{-2} $día^{-1}$ para WVTR y 69.35 ± 4.2 cm^3 m^{-2} $día^{-1}$ para OTR. El aditivo secuestrador de oxígeno en 1.0 a 4.0 % demostró nula funcionalidad como aditivo barrera, al no reducir las tasas de permeabilidad del PLA, por lo que su adición no es necesaria.

Los valores de permeabilidad de láminas adicionadas con UV, BHT y ATOC fueron menores comparados con el PLA, mejorando las propiedades de barrera del polímero.

La migración de BHT y ATOC en los simuladores agua y aceite no se detectó. En metanol al 95 %, la migración de ambos antioxidantes fue gradual tanto a 8 y 25 °C.

El ATOC registró tasas de migración 40 % mayores que BHT tanto a 25 como 8 °C a los 360 h. Se demostró que la temperatura juega un papel importante en la difusión de antioxidantes, a mayor temperatura mayor difusión.

VIII. PERSPECTIVAS

Se sugiere corroborar el efecto activo de la matriz polimérica y la actividad antioxidante de los aditivos en alimentos reales.

Es deseable la modificación de la estructura del polímero PLA con el fin de incrementar su desempeño físico-mecánico.

IX. REFERENCIAS

Abe, Y. (1994). Active packaging with oxygen absorbers. En Ahvenainen R, Nattila-Sandholm T, Ohlsson T. Minimal processing of foods. VTT symposium 142. Espoo, pp. 209-233.

Abilash, N. y Sivapragash, M. (2013). Environmental benefits of ecofriendly natural fiber reinforced polymeric composite materials. IJAIEM. 2(1):54-6.

Almenar, E. y Auras, R. (2010). Permeation, sorption, and diffusion in Poly (lactic acid). En: Auras, R., Lim, L., Selke, S. y Tsuji, H. (Eds.), Poly (lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. J. Wiley and Sons, New York, pp. 155.

Álvarez, M. F. (2000). Review: Active food packaging. Food Science and Technology International. 6(2):97-108.

Amass, W., Amass, A. y Tighe, B. (1998). A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. Polym International. 47:89-144.

Andersen, H. J. y Rasmussen, M. A. (1992). Interactive packaging asprotection against photodegradation of the colour of pasteurized, sliced ham. International Journal of Food Science andTechnology. 27(1):1-8.

Armeniades, C. D. y Baer, E. (1977). Transitions and relaxations in polymers. En: Introduction to Polymer Science and Technology. Kaufman, H.S. y Falcetta, J.J. (Eds), New York, John Wiley & Sons, Inc. pp.150-191.

Arrieta, M. P. (2014). Films de PLA y PLA-PHB plastificados para su aplicación en envases de alimentos. Caracterización y análisis de los procesos de degradación. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. pp. 340.

Arrieta, M. P., Peltzer, M. A., López, J., Garrigós, M. D. C., Valente, A. J. M. y Jiménez, A. (2014). Functional properties of sodium and calcium caseinate antimicrobial active films containing carvacrol. Journal of Food Engineering. 121(1):94-101.

ASTM D5338-98. (2003). Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions.

ASTM D6400. (2004). Standard specifi cation for compostable plastics.

ASTM D6400-04. (2004). Standard specification for compostable plastics.

ASTM D6868-03. (2003). Standard specification for biodegradable plastics used as coatings on paper and other compostable substrates.

ASTM D882-12. (2012). Standard test method for tesile properties of thin plastic sheeting.

ASTM F1306-08. (2008). Standard test method for slow rrate penetration resistance of flexible barrier films and laminates.

ASTM Standard D 3985. (2010). Standard test method for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor.

ASTM Standard D 4754. (2011). Standard test method for two-sided liquid extraction of plastic materials using FDA migration cell.

ASTM-D1004. (2008). Standard test method for tear resistance (Graves Tear) of Plastic Film and Sheeting.

Atkins, P., Overton, T., Rourke, J., Weller, M. y Armstrong, F. (2008). Química inorgánica. McGraw-Hill Interamericana. 4ta. Ed. pp. 85.

Auras, R., Harte, B. y Selke, S. (2004a). An overview of polylactides as packaging materials. Macromolecular bioscience. 4(9):835-864.

Auras, R., Harte, B. y Selke, S. (2004). Effect of water on the oxygen barrier properties of polyethylene Terephthalate and Poly (lactide) films, Journal of Applied Polymer Science. 92:1790–1803.

Auras, R., Singh, S. P. y Singh J. J. (2006). Performance evaluations of PLA against existing PET and PS containers. Journal of Testing and Evaluations. 34: 530-536.

Bagchi, K. y Puri, S. (1998). Free radicals and antioxidants in health and disease. Eastern Mediterranean Health Journal, 4:350-360.

Barbosa-Pereira, L., Angulo, I., Lagarrón, J. M., Paseiro-Losada, P. y Cruz, J. M. (2014). Development of new active packaging films containing bioactive nanocomposites.Innovative Fodd Science and Emerging Technologies. 26:310-318.

Becker, E. M., Nissen, L. R. y Skibsted, L. H. (2004). Antioxidant evaluation protocols: Food quality or health effects. European Food Research and Technology. 219(6):561-571.

Berger, K. y Welt, B. (2005). A Brief History of Packaging. Disponible en: http://edis.ifas.ufl.edu/pdffiles/AE/AE20600.pdf.

Bolumar, T., Andersen, M. L. y Orlien, V. (2011). Antioxidant active packaging for chicken meat processed by high pressure treatment. Food Chemestry. 129(4):1406-1412.

Bolumar, T., LaPeña, D., Skibsted, L. H. y Orlien, V. (2016). Rosemary and oxygen scavenger in active packaging for prevention of high-pressure induced lipid oxidation in pork patties. Food Packaging and Shelf Life. 7:26-33.

Borek-Wajciechowska, R. (2008). Influence of l-ascorbic acid addition on the content of fatty acids in butter during storage. Polish Journal of Food and Nutritional Sciences. 58(1):91-94.

Bossett, J. O., Gallmann, P. U. y Sieber, R. (1994). Influence of light transmittance of packaging materials on the shelf-life of milk and dairy product. A review. En: Food Packaging and Preservation. Mathlouthi, M. (Ed.), New York, Chapman & Hall Inc., pp. 222–268.

Burgos, N., Martino, V. P. y Jiménez, A. (2013). Characterization and ageing study of poly (lactic acid) films plasticized with oligomeric lactic acid. Elsevier. 98:651-658.

Byun, Y., Kim, Y. y Whiteside, S. (2010) .Characterization of an antioxidant polylactic acid (PLA) film prepared with α-tocopherol, BHT and polyethylene glycol using film cast extruder. Journal of Food Engineering. 100:239-244.

Cabedo, L., Feijoo, J. L., Villanueva, M. P., Lagarón, J. M. y Giménez, E. (2006). Optimization of biodegradable nanocomposites based application on a PLA/PCL blends for food packaging application. Macromolecular Symposium. 233:191-197.

Camo, J., Lorés, A., Djenane, D., Beltrán, J. A. y Roncalés, P. (2011). Display life of beef packaged with an antioxidant active film as a function of the concentration of oregano extract. Meat Science. 88(1):174-178

Catalá, R. y Gavara, R. (2001). Nuevos envases. De la protección pasiva a la defensa activa de alimentos envasados. Arbor CLXVIII. 661.109-127.

Cerón-Carrillo, T. G. (2007). Evolución y estado actual de envases utilizados en el procesamiento térmico de alimentos. Temas selectos de ingeniería de alimentos 1. Puebla. pp. 33-41.

Cervera-Fantoni, A. L. (2003). Envase y embalaje: (la venta silenciosa). Editorial ESIC. pp. 294.

CFR. (2010). Food additives permitted for direct addition to food for human consumption. Code of federal regulations title 21. pp. 172-115.

Charles, F., Sanchez, J. y Gontard, N. (2006). Absorption kinetics of oxygen and carbon dioxide scavengers as part of active modified atmosphere packaging. Journal of Food Engineering. 72:1-7.

Chen, J. y Brody. A. L. (2013). Use of active packaging structures to control the microbial quality of a ready-to-eat meat product. Food Control. 30(1):306-310.

Choe, E. y Min, D. B. (2006). Chemistry and reactions of reactive oxygen species in foods. Critical reviews in food science and nutrition. 46:1-22.

Conn, R. E., Kolstad, J. J., Borzelleca, J. F., Dixler, D. S., Filer, L. J., LaDu, B. N. y Pariza, M. W. (1995). Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a food-contact polymer. Food chemistry and toxicology. 33 (4):273-283.

Cruz, R. S, Soares, N. F. y Andrade N. J. (2007). Efficiency of oxygen - absorbing sachets in different relative humidities and temperatures. Ciencia y Agrotecnología. 31:1800-1804.

Cutter, C. N. (2002). Microbial control by packaging: a review. Critical Reviews in Food science and nutrition. 42:151-161.

Day, B. P. F. (2003). Active packaging. En: Coles, R., McDowell, D. y Kirwan, M. (Eds) Food packaging technologies. Boca Raton. FL, USA: CRC Press. pp. 282-302.

Del Nobile, M. A., ConteDi, A. Buonocore, G. G., Incoronato, A. L., Massaro, A. y Panza, O. (2009). Active packaging by extrusion processing of recyclable and biodegradable polymers. Journal of Food Engineering. 93:1-6.

Di Lorenzo, M. L. (2005). Crystallization behavior of poly (lactic acid). European polymer journal. 41:569-75.

Directiva de la Comisión (CE) 2000/2013 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de marzo de 2000, relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros en materia de etiquetado, presentación y publicidad de los productos alimenticios. Diario Oficial de las Comunidades Europeas Nº L109 de 6/5/2000, 29-42.

Dopico-García, M. S., Castro-López, M. M., López-Vilarino, J. M., González-Rodríguez, M. V., Valentao, P., Andrade, P. B., García-Garabal, S. y Abad, M. J. (2011). Natural extracts as potential source of antioxidants to stabilize polyolefins. Journal of Applied Polymer Science. 119:3553-3559.

Drake, S. R., Elfving, D. C., Drake, S. L. y Visser, D. B. (2004). Quality of modified atmosphere packaged “Bartlett” pears as influenced by time and type of storage. Journal of food processing and preservation. 28(5):348-358.

Dury-Brun, C., Chalier, P., Desobry, S. y Voilley, A. (2007). Multiple mass transfers of small volatile molecules through flexible food packaging. Food reviews international. 23(3):199-255.

EIA. (2011). Voluntary reporting of greenhouse gases program. U.S. Energy Information Administration. Disponible en: http://www.eia.gov/oiaf/1605/coefficients.html.

Esterbauer, H., Dieber-Rotheneder, M., Striegl, G. y Waeg, G. (1991). Role of vitamin E in preventing the oxidation of low-density lipoprotein. The american journal of clinical nutrition. 53 (1):314-321

European Bioplastics Institute for Bioplastics and Biocomposites, nova-Institute (2014). Producción global de bioplásticos. Disponible en: www.bio-based.eu/markets.

Farkas, J.K., (1998). The development of iron-based oxygen absorbing systems used in food packaging and preservation. Tesis de Doctorado. Universidad de Purdue, West Lafayette.

FDA. (2007). Guidance for industry: Preparation of premarket submissions for food contact substances: Chemistry recommendations. United States of America: from Department of Health and Human Services. Disponible en: (http://www.fda.gov/Food/GuidanceRegulation/GuidanceDocumentsRegulatoryInformation/IngredientsAdditivesGRASPackaging/ucm081818.htm#iib).

Flores, S., Conte, A., Campos, C., Gerschenson, L. y Del Nobile, M. (2007). Mass transport properties of tapioca-based active edible films. Journal of Food Engineering. 81:580-586.

Fukushima, K., Tabuani, D. y Camino, G. (2009). Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite. Materials science and engineering. 29(4):1433-1441.

Gajdoš, M., Eichler, A. y Hafner, J. (2004). CO adsorption on close-packed transition and noble metal surfaces: trends from ab initio calculations. Journal of Physics: Condensed Matter, 16(8):1141.

Gámez-Pérez, J., Velazquez-Infante, J. C., Franco-Urquiza, E., Carrasco, P. F. y Santana, O. O. M. L. (2011). Maspoch express polymer letters. 5(1):82-91.

Gavara, R. y Catalá, R. (2002). Mass transfer in food / plastic packaging systems in Engineering and Food for the 21st Century. En: Welti-Chanes, J., Barbosa-Cánovas, G. y Aguilera, J.M. (Eds.). Food Preservation Technology Series. CRC Press. Washington D.C. 33:543-560.

George, S. C. y Thomas, S. (2001). Transport phenomena through polymeric systems. Progress in polymer science (Oxford). 26(6):985-1017.

Gómez-Estaca, J., Bravo, L., Gómez-Guillen, M. C. y Montero, P. (2009). Antioxidant properties of tuna-skin and bovine-hide gelatin films induced by the addition of oregano and Rosemary extracts. Food chemistry. 112:18-25.

Gómez-Estaca, J., Gavara, C. R. y Catalá, M. R. (2010). Innovaciones en el envasado de los alimentos: Envasado activo y envasado inteligente. En: Nuevas tecnologías en la conservación y transformación de los alimentos. Ed. IMC. Burgos. pp. 141-152.

Graciano-Verdugo, A. Z., Soto-Valdez, H., Peralta, E., Cruz-Zárate, P., Islas-Rubio, A. R., Sánchez-Valdes, S., Sánchez-Escalante, A., González-Méndez, N. y González-Ríos, H. (2010). Migration of α-tocopherol from LDPE films to corn oil and its effect on the oxidative stability. Food research international. 43(4):1073-1078.

Granda-Restrepo, D. M., Soto-Valdez, H., Peralta, E., Troncoso-Rojas, R., Vallejo-Córdoba, B., Gámez-Meza, N. y Graciano-Verdugo, A. Z. (2009). Migration of α-tocopherol from an active multilayer film into whole milk powder.Food Research International. 42(10):1396-1402.

Guo, X., Xiang, D., Duan, G. y Mou, P. (2010). A review of mechanochemistry applications in waste management. Waste management. 30(1):4-10.

Han, J. H. (2000). Antimicrobial food packaging. Food technology. 54:56-65.

Han, J. H. (2005). Innovations in food packaging. London. Elsevier academic press. Amsterdam. pp. 517.

Hanlon, J. F. (1984). Handbook of package engineering. 3rd Ed. (1998). McGraw-Hill. New York. pp. 698.

Harima, Y. (1990). Frozen food and oven-proof trays. En: Food Packaging. Kadoya, T. (Ed.), New York, Academic Press. pp. 229-252.

Harris, A. M. y Lee, E. C. (2008). Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity. Journal of applied polymer Science. 107:2246-2255.

Heirlings, L., Siró, I., Devlieghere, F., Van Bavel, E., Cool, P., De Meulenaer, B., Vansant, E. F. y Debevere, J. (2004). Influence of polymer matrix and adsorption into silica materials on the migration of α-tocopherol into 95% ethanol from active packaging. Food additives and contaminants. 21(11):1125-1136.

Hernandez, R. J., Selke, S. E. M. y Culter, J. D., (2000). Plastics packaging: properties, processing, applications, and regulations. 2nd Ed. (2004). Hanser, Munich, Germany. pp. 448.

Hottle, T. A., Bilec, M. M. y Landis, A. E. (2013). Sustainability assessments of bio-based polymers. Polymer degradation and stability. 98(9):1898-1907.

Hu, C. Y., Chen, M. y Wang, Z. W. (2012). Release of thymol, cinnamaldehyde and vanillin from soy protein isolate films into olive oil. Packaging technology and science. 25(2):97-106.

Huang, C. H. y Weng, Y. M. (1998). Inhibition of lipid oxidation in fish muscle by antioxidant incorporated polyethylene film. Journal of food processing and preservation. 22(3):199-209.

Huang, S. J. (2005). Poly (lactic acid) and copolyesters. En: Handbook of biodegradable polymers. bastioli, C. (Ed.). Rapra technology LtdShawbury. UK. pp. 287-301.

Hughes, J., Thomas, R., Byun, Y. y Whiteside, S. (2012). Improved flexibiliti of thermally stable poly-lactic acid (PLA). Carbohydrate polymers. 88(1):165-172.

Hurme, E., Randell, K. y Ahvenainen, R. (1995). The effect of leakage and oxygen absorber sonth equality of gas-packed food stuffs and the detection of leakage. En: The IAPRI 9th World Conference on Packaging. Brussels, Belgian Packaging Institute. pp. 45-52.

Hwang, S. W., Shim, J. K., Selke, S., Soto-Valdez, H., Matuana, L., Rubino, M. y Auras, R. (2013). Migration of α-tocopherol and resveratrol from poly (L-lactic acid)/starch blends films into ethanol. Journal of Food Engineering. 116(4):814-828.

Idol, R.C. (1997). Oxygen scavengers. En: The Wiley encyclopedia of packaging technology. 2nd Ed. Brody, A.L. y Marsh, K.S. (Eds). New York. John Wiley & Sons, pp. 687–692.

Inkinen, S., Hakkarainen, M., Albertsson, A. C. y Södergard, A. (2011). From lactic acid to poly (lactic acid) (PLA): characterization and analysis of PLA and its precursors. Biomacromolecules. 12(3):523-532.

ISO 17088. 2008. Specifications for compostable plastics.

Jamshidian, M., Arab, T.E., Cleymand, F., Leconte, S., Falher, T. y Desobry, S. (2012). Effects of synthetic phenolic antioxidants on physical, structural, mechanical and barrier properties of poly lactic acid film. Carbohydrate polymers. 87(2):1763-1773.

Jamshidian, M., Tehrany, E. A., Imran, M., Jacquot, M. y Desobry, S. (2010). Poly-lactic acid: production, applications, nanocomposites, and release studies. Comprehensive reviews in food science and food safety. 9(5):552-571.

Johnson, B. y Demorest, R. (1997). Testing, permeation and leakage. En: The Wiley encyclopedia of packaging technology. 2nd Ed. Brody, A.L. y Marsh, K.S. (Eds). New York. John Wiley & Sons, Inc. pp. 895-900.

Joziasse, C. A. P., Veenstra, H., Grijpma, D. W. y Pennings, A. J. (1996). On the chain stiffness of poly (lactides). Macromolecular chemistry and physics. 197: 2219-2229.

Kirwan, M.J. y Strawbridge, J.W. (2003). Plastics in food packaging. En: Food packaging technology. Coles, R., McDowell, D. y Kirwan, M. (Eds). Boca Raton, FL, CRC Press. pp. 174-240.

Klopffer, M. H. y Flaconneche, B. (2001). Transport properdines of gases in polymers: bibliographic review. Oil and gas science and technology. 56(3):223-244.

Kondo, K. (1990). Plastic containers. En: Food packaging. Kadoya, T. (Ed.). New York. Academic Press. pp. 117-145.

Kruijf, N., van-Beest, M., Rijk R, Sipiläinen-Malm, T., Paseiro-Losada, P. y De Meulenaer, B. (2002). Active and intelligent packaging: applications and regulatory aspects. Food addit contaminants.19:144-162.

Labuza, T.P. (1897). Oxygen absorber sachets. Food Research. 32:276-277.

Labuza, T.P. y Breene, W.M. (1989). Applications of active packaging for improvement of shelf-life and nutritional quality of fresh and extended shelf-life foods. Journal of food processing and preservation. 13:1-69.

LaCoste, A., Schaich, K.M., Zumbrunnen, D. y Yam, K.L. (2005). Advancing controlled release packaging through smart blending. Packaging technology and science. 18(2):77-87.

Lagaron, J. M., Pérez-Masia, R. y López-Rubio, A. (2011). Procedimiento de encapsulación de PCMs. Inventores: Lagaron, J. M., Pérez-Masia, R. y López-Rubio, A. Holder entity: CSIC. Patent Application No. P201131063.

Langer, R. y Vacanti, J.P. (1993). Tissue engineering. Science. 260:920-926.

Lattanzio, V., Linsalata, V., Palmieri, S. y Vansumere, C.F. (1989). The beneficial effect of citric and ascorbic acid on the phenolic browning reaction in stored artichoke (Cynara scolymus) heads. Food chemistry. 33(2):93-106.

Lee, D.S., Yam, K.L. y Piergiovanni, L. (2008). Food packaging science and technology. Press. C. (Ed.), London. pp. 656.

Lennersten, M. y Lingnert, H. (2000). Influence of wavelength and packaging material on lipid oxidation and colour changes in low-fat mayonnaise. LWT-Food science and technology. 33(4):253-260.

Licciardello, F., Muratore, G., Mercea, P., Tosa, V. y Nerin, C. (2012). Diffusional behaviour of essential oil components in active packaging polypropylenefilms by multiple headspace solid phase microextraction–gas chromatography. Packaging technology and science. 26(3):173-185.

Limbo, S., Uboldi, E., Adobati, A., Lametti, S., Bonomi, F., Mascheroni, E., Santagostino, S., Power, T. H., Franzetti, L. y Piergiovanni, L. (2013). Shelf life of case-ready beef steaks (Semitendinosus muscle) stored in oxygen-depleted master bag system with oxygen scavengers and CO/N_2 modified atmosphere packaging. Meat science. 93(3):477-484.

Linssen, J.P.H, van Willige, R.W.G. y Dekker, M. (2003). Packaging-flavour interactions. En: Novel food packaging techniques. Ahvenainen, R. (Ed.), Boca Raton, FL, CRC Press. 8:144-171.

López-de-Dicastillo, C., Alonso, J. M., Catalá, R., Gavara, R., Hernández-Munoz, P. (2010). Improving the Antioxidant protection of packaged food by incorporating natural flavonoids into ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVOH) films. Journal of agricultural and food chemistry. 58(20):10958-10964.

López-de-Dicastillo, C., Catalá, R., Gavara, R. y Hernández-Muñoz, P. (2011). Food applications of active packaging EVOH films containing cyclodextrins for the preferential scavenging of undesirable compounds. Journal of food engineering. 104(3):380-386.

López-Rubio, A. y Lagaron, J.M. (2011). Procedimiento de obtención de micro-submicro y nanocápsulas basado en proteínas del suero de la leche. Patente española No. P201131048.

Lopez-Rubio, A., Almenar, E., Hernandez-Munoz, P., Lagaron, J.M., Catala, R. y Gavara, R. (2004). Overview of active polymer-based packaging technologies for food applications. Food reviews international. 20(4):357-387.

Lupano, C. E. (2013). Modificaciones de componentes de los alimentos: cambios químicos y bioquímicos por cambios químicos y bioquímicos por procesamiento y almacenamiento. 1ra. Ed. La Plata: Universidad Nacional de la Plata. pp. 218.

Manzanarez-López, F., Soto-Valdez, H., Auras, R. y Peralta, E. (2011). Release of α-Tocopherol from poly (lactic acid) films, and its effect on the oxidative stability of soybean oil. Journal of food engineering. 104(4):508-517.

Marsh, K., y Bugusu, B. (2007). Food packaging—roles, materials and environmental issues. Journal of food science. 72(3):R39-R55.

Mathlouthi, M. 2013. Food packaging and preservation. Springer science and business media, Ed. Ilustrada. pp. 275.

Mendez, A. D. G. y Cárdenas, G. M. P. (2010). Influencia del cloruro de calcio y de un tipo de empaque sobre las propiedades fisicoquímicas y la textura de la fresa (*Fragaria x ananassa* Duch.) durante el almacenamiento. Revista Facultad Nacional Agraria-Medellin. 63(1):5417-5427.

Meneses, S. M. O. y Valenzuela, J. R. C. (2008). La atmósfera modificada: una alternativa para la conservación de los alimentos. Revista Lasallista de Investigación, 5(2):112-123.

Miltz, J. (1992). Food packaging. En: Handbook of food engineering. Heldman, D.R. y Lund, D.B. (Eds). New York. Marcel Dekker, Inc. pp. 667–718.

Min, D. B. y Boff, J. M. (2002). Chemistry and reaction of singlet oxygen in foods. Comprehensive reviews in food science and food safety. 1(2):58-72.

Mohanty, A. K., Misra, M. y Drzal, L. T. (2002). Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. Journal of polymers and the environment, 10(1-2):19-26.

Mortensen, G., Sørensen, J., Danielsen, B. y Stapelfeldt, H. (2003). Effect of specific wavelengths on light-induced quality changes in Havarti cheese. Journal of dairy research. 70(4):413–421.

Mueller, W. B. (1982). U.S. Patent No. 4, 352,849. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Mutsuga M., Kawamura Y., Tanamoto K. (2008). Migration of lactic acid, lactide and oligomers from polylactide food-contact materials. Food additives and contaminants. Part A: chemistry, analysis, control, exposure and risk assessment. 25(10):1283-1290.

Nakamura, H., Hoshino, J. (1983). Techniques for the preservation of food by employment of an oxygen absorber. Mitsubishi gas chemical Co., Tokyo. Ageless® Division, pp.1-45.

NatureWorks®PLA Polymer 2003D –Data Sheet (2003). Disponible en: http://www.natureworksllc.com/~/media/Technical_Resources/Technical_Data_Sheets/TechnicalDataSheet_2003D_FFP-FSW_pdf.pdf.

Navarro, J. P., García-Romeu, M. M., Alcaraz, L. J., de la Cruz, N. E., Martínez, G. A., Ferreira, P. B. y Hortal, R. M. (2007). Guía práctica de diseño de envases y embalajes para la distribución de productos. ITENE. ECODISPACK. Valencia. pp.25.

Nettles, C. C. (2002). Microbial control by packaging: A review. Critical reviews in food science and nutrition. 42(2):151-161.

Nielsen, T. (1997). Active packaging-a literature review, The Swedish Institute for Food and Biotechnology. Vol. 631.

Ortiz-Hernández, M. L. (2013). El impacto de los plásticos en el ambiente. La Jornada. Disponible en: http://www.jornada.unam.mx/2013/05/27/eco-f.html. Visitado el 03/03/2016.

Ortiz-Vazquez, H., Shin J., Soto-Valdez H. y Auras, R. (2011). Release of butylated hydroxytoluene (BHT) from Poly (lactic acid) films. Polymer Testing. 30(5):463-471.

Ozdemir, M., y Floros, J. D. (2004). Active food packaging technologies.Critical reviews in food science and nutrition, 44(3):185-193.

Paine, F. A. y Paine, H. Y. (2012). A handbook of food packaging. Springer science and business media. 2da. Ed. pp. 497.

Park, H. Y., Kim, S. J., Kim, K. M., You, Y. S., Kim, S. Y. y Han, J. (2012). Development of antioxidant packaging material by applying corn-zein to LLDPE film in combination with phenolic compounds. Journal of food science. 10:273-279.

Patel, M. y Arayan, R.N. (2005). En: Natural fibers, biopolymers and biocomposites, Mohanty, A., Misra, M. y Drzal, L. Taylor and Francis Group. Boca Raton.

Peltzer, M. A., Wagner, J. y Jiménez. A. (2009). Migration study of carvacrol as natural antioxidant in High Density polyethylene for active packaging. Food additives and contaminants. 26(6):938-946.

Peltzer, M., Wagner, J. R. y Jiménez, A. (2007). Thermal characterization of UHMWPE stabilized with natural antioxidants. Journal of thermal analysis and calorimetry. 87(2):493-497.

Pereira de Abreu, D. A., Paseiro Losada, P., Maroto, J. y Cruz, J. M. (2011). Lipid damage during frozen storage of Atlantic halibut (*Hippoglossus hippoglossus*) in active packaging film containing antioxidants. Food chemistry. 126(1):315-320.

Pereira de Abreu, D. A., Paseiro Losada, P., Maroto, J. y Cruz, J. M. (2010). Evaluation of the effectiveness of a new active packagingfilm containing natural antioxidants (frombarley husks) that retard lipid damage in frozen Atlantic salmon (*Salmo salar* L.). Food research international. 43(5):1277-1282.

Peterson, N. R. (1970). U.S. Patent No. 3, 524,795. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Picard, E., Espuche, E. y Fulchiron, R. (2011). Effect of an organomodified montmorillonite on PLA crystallization and gas barrier properties. Applied Clay Science. 53(1):58-65.

Pitt, J.I. y Hocking, A.D. (2009). Fungi and food spoilage. Springer science and business media. 3ra Ed. Ilustrada. pp. 519.

Plackett, D. V., Holm, V. K., Johansen, P., Ndoni, S., Nielsen, P.V., Sipilainen-Malm, T., Södergård, A. y Verstichel S. (2006). Characterization of l-polylactide and l-polylactide-polycaprolactone co-polymer films for use in cheese-packaging applications. Packaging technology and science. 19:1-24.

Platt, D.K. (2006). Biodegradable polymers market report. Rapra technology Ltd. Shawbury. UK. pp. 158.

Powers, T. H. y Calvo, W. J. (2003). Moisture regulation. En: Novel food packaging techniques. Ahvenainen, R. (Ed). Woodhead Ramsland. Limited, England.

Ramos, M., Jiménez, A., Peltzer, M. y Garrigós, M.C. (2014). Development of novel nanobiocomposite antioxidant films based on poly (lactic acid) and thymol for active packaging. Food chemistry. 162:1-282.

Randell, K., Hurme, E., Ahvenainen, R. y Latva-Kala, K. (1995). Effect of oxygen absorption and package leaking on the quality of sliced ham. Special publication-Royal Society of Chemistry. 162(1):211-211.

Reglamento (CE) No 1935/2004. (2004). del Parlamento Europeo y del Consejo, de 27 de octubre de 2004, sobre los materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos y por el que se derogan las Directivas 80/590/CEE y 89/109/CEE (DOCE Nº L 338/4 de 13.11.2004).

Remar. (2011). Red Energía y Medio Ambiente. Guía práctica 2. España

Rhim, J. W., Park, H. M. y Ha, C. S. (2013). Bio-nanocomposites for food packaging applications. Progress in polymer science, 38(10):1629-1652.

Risch, J. S. (2009). Food packaging history and innovations. Journal of agricultural food Chemestry. 57(18):8089-8092.

Robards, K., Prenzler, P. D., Tucker, G., Swatsitang, P. y Glover, W. (1999). Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. Food chemistry. 66(4):401-436.

Robertson, G.L. (2006). Food packaging. Principles and practice. Boca Raton, CRC Taylor and Francis Group. pp. 193–224.

Robertson, G. (2008). State of the art: biobased food packaging materials, En: Woodhead publishing series in food science, technology and nutrition. Chiellini, E. (Ed.), Environmentally compatible food packaging. Woodhead Publishing Ltd. Cambridge, UK. pp. 3-28.

Rodríguez, J. J. J. (2004). Camino al envasado inteligente. Seguridad Alimentaria Abril. Disponible en: http://www.consumer.es/seguridad-alimentaria/sociedad-yconsumo/20/04/28/12053.php

Rodríguez-Sauceda, R., Rojo-Martínez, G. E., Martínez-Ruiz, R., Piña-Ruiz, H. H., Ramírez-Valverde, B., Vaquera-Huerta, H. y Cong-Hermida, M. de la C. (2014). Envases inteligentes para la conservación de alimento. Ra Ximhai. 10(6):151-173.

Rooney, M.L. (1995). Active food packaging. New York. Blackie Academic and Professional. pp. 1-37.

Roussel. (1999). Les emballages absorbeurs d'oxygène. En: Gontard, N. (Ed). Les emballages actifs. Paris. Tec and Doc, pp. 31-37.

Sattar, A., deMan, J. y Alexander, J. C. (1977). Light-induced degradation of vitamins II. Kinetic studies on ascorbic acid decomposition. Journal of the Canadian institute of food science and technology. 10(1):65–68.

Seppanen, C. M., Song, Q. H. y Csallany, A. S. (2010). The Antioxidant functions of tocopherol and tocotrienol homologues in oils, fats, and food systems. Journal of the American oil chemists society. 87(5):469-481.

Síntesis de la Legislación de la Unión Europea. (2006). Disponible en: http://europa.eu/legislation summaries/other/l21301_es.htm.

Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S. y Rosa, M. D. (2008). Biodegradable polymers for food packaging: A review. Trends in food science and technology. 19(12):634–643.

Smirnoff, N. (2005). Ascorbate, tocopherol and carotenoids: metabolism, pathway engineering and functions. En: Antioxidants and reactive oxygen species in plants. Blackwell Publishing. New York. pp. 53-86.

Smith, J. P., Ramaswamy, H. S. y Simpson, B. K. (1990). Developmentsin food packaging technology. Part II: Storageaspects. Trends in food science and technology. 1:111-18.

Södergàrd, A. y Stoltz, M. (2002). Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. Program in polymer science (Oxford). 27:1123-1163.

Soto-Valdez, H., Auras, R. y Peralta, E. (2011). Fabrication of poly (lactic acid) films with resveratrol and the diffusion of resveratrol into ethanol. Journal of applied polymer science. 121(2):970-978.

Suppakul, P., Miltz, J., Sonneveld, K. y Bigger, S. W. (2003). Active packaging technologies with an emphasis on antimicrobial packaging and its applications. Journal of food science. 68(2):408-420.

Tagliaferri, E. (1989). Effect protecteur de l'emballage contre la photo-oxydation, IV. Etude de la stabilité des vitamins A et B2 dans divers yoghourts en cours de stockage. Traveaus de chimie alimentaire et d´Hygiene. 80:77–86.

Taubner. V. y Shishoo, R. (2001). Influence of processing parameters on the degradation of poly (L-lactide) during extrusion. Journal of applied polymer science. 79(12):2128-2135.

Tawfik, M. S., y Huyghebaert, A. (1999). Interaction of packageing materials and vegetable oils: Oil stability. Food chemistry. 64:451-459.

Tharanathan, R. N. (2003). Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. Trends in food science and technology. 14:71–78.

Thompson, R. C., Swan, S. H., Moore, C. J. y Vom Saal, F. S. (2009). Our plastic age. Philosophical transactions of the Royal Society of London B: Biological sciences. 364(1526):1973-1976.

Tian, F., Decker, E. A. y Goddard, J. M. (2013). Controlling lipid oxidation of food by active packaging technologies. Food and function. 4(5):669-680.

Torres-Arreola, W., Soto-Valdez, H., Peralta, E. Cárdenas-López, J. L. y Ezquerra-Brauer, J. M. (2007). Effect of a low-Density polyethylenefilm containing BHT on

lipid oxidation and protein quality of sierra fish (*Scomberomorus sierra*) muscle during frozen storage, Journal of agricultural food and chemestry. 55:6140-6146.

Unalan, I.U., Arcan, I., Korel, F. y Yemenicioglu, A. (2013). Application of active zein-based films with controlled release properties to control *Listeria monocytogenes* growth and lipid oxidation in fresh Kashar cheese. Innovative food science and emerging technologies. 20:208-214.

USEPA. (2010). Municipal solid waste generation, recycling, and disposal in the United States: facts and figures for 2010. US Environmental Protection Agency.

van Tuil R., Fowler P., Lawther M. y Weber C. J. (2000). Properties of biobased packaging materials. In: Biobased packaging materials for the food industry. Status and perspectives. Weber, C.J. (Ed). Frederiksberg: KVL Department of dairy and food science. pp. 13-44.

Vermeiren, L. Devlieghere, F. van Beest, M. de Kruijf, N. y Debevere, J. (1999). Developments in the active packaging of foods. Trends in food science and technology. 10:77-86.

Vermeiren, L., Heirlings, L., Devlieghere, F. y Debevere, J. (2003). Oxygen, ethylene and other scavengers. En: Novel food packaging techniques. R. Ahvenainen (Ed.). Boca Raton, FL, CRC Press. pp. 22–49.

Wang G. y Ai-Min, L. (2008). Thermal decomposition and kinetics of mixtures of polylactic acid and biomass during copyrolysis. Chinese journal of chemical engineering.16(6):929-933.

Wessling, C. (2000). Antioxidant-impregnated polymers antioxidant ability and interactions with food. Tesis doctoral. Cornell University, Ithaca, NY, USA.

Wessling, C., Nielsen, T. y Leufven, A. (2000). The influence of α-tocopherol concentration on the stability of linoleic acid and the properties of low density polyethylene. Packaging and technology science. 13(1):19-28.

Wessling, C., Nielsen, T. y Giacin, J. R. (2001). Antioxidant ability of BHT- and α-tocopherol-impregnated LDPE film in packaging of oatmeal. Journal of the science of food and agriculture. 81(2):194-201.

Wessling, C., Nielsen, T., Leufvén, A. y Jägerstad, M. (1998). Mobility of α-tocopherol and BHT in LDPE in contact with fatty food simulants. Food additives and contaminants. 15(6):709-715.

Westphal, C., Perrot, C. y Karlsson, S. (2001). Py-GC/MS as a means to predict degree of degradation by giving microstructural changes modelled on LDPE and PLA. Polymer degradation and stability. 73:281-287.

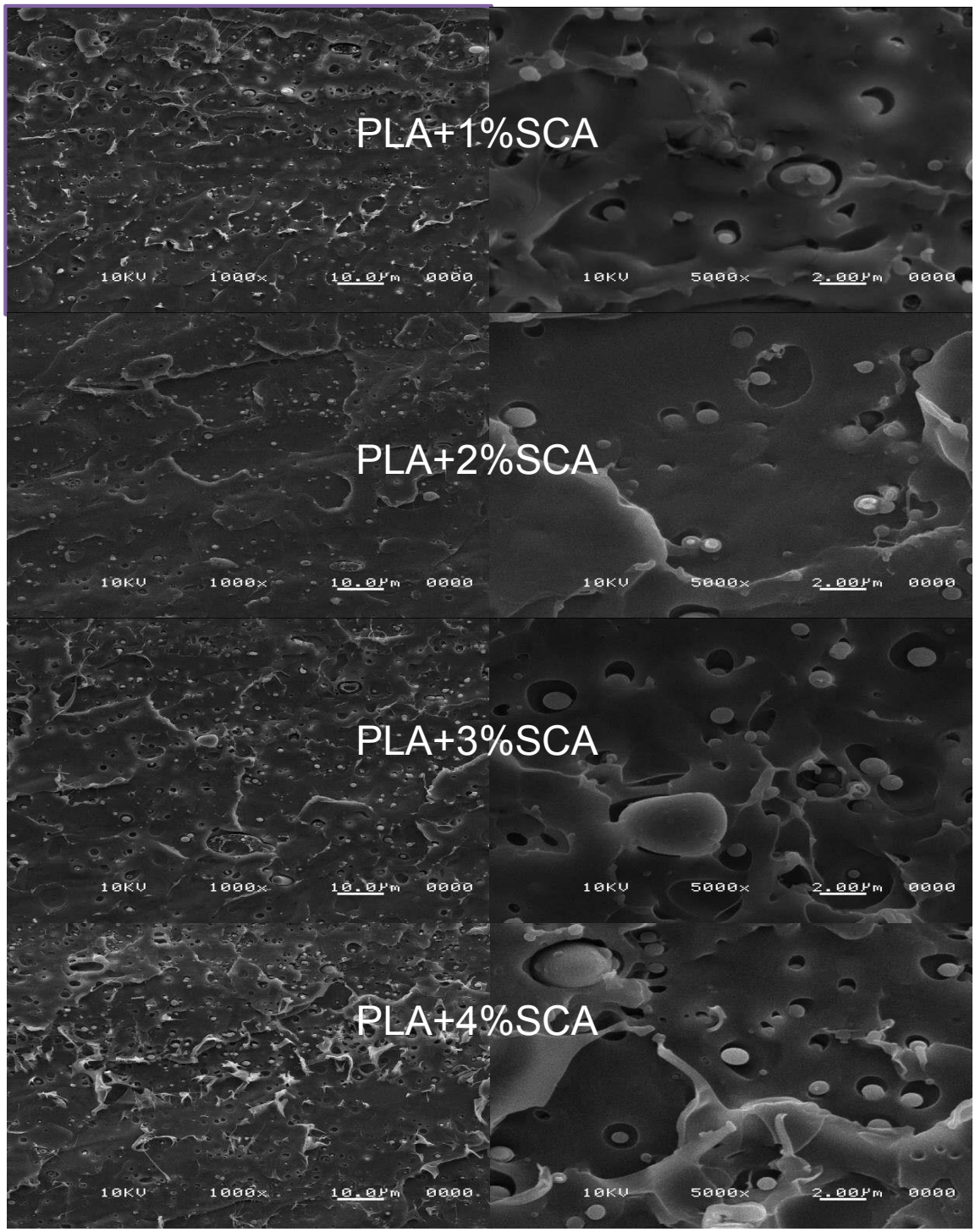
Zhu, X., Lee, D. S. y Yam, K. L. (2012). Release property and antioxidant effectiveness of tocopherol-incorporated LDPE/PP blend films. Food additives and contaminants: Part A. 29(3):461-468.

Zhu, X., Schaich, K., Chen, X. y Yam, K. (2013). Antioxidant effects of sesamol released from polymeric films on lipid oxidation in linoleic acid and oat cereal. Packaging technology and science. 26(1):31-38.

X. ANEXOS

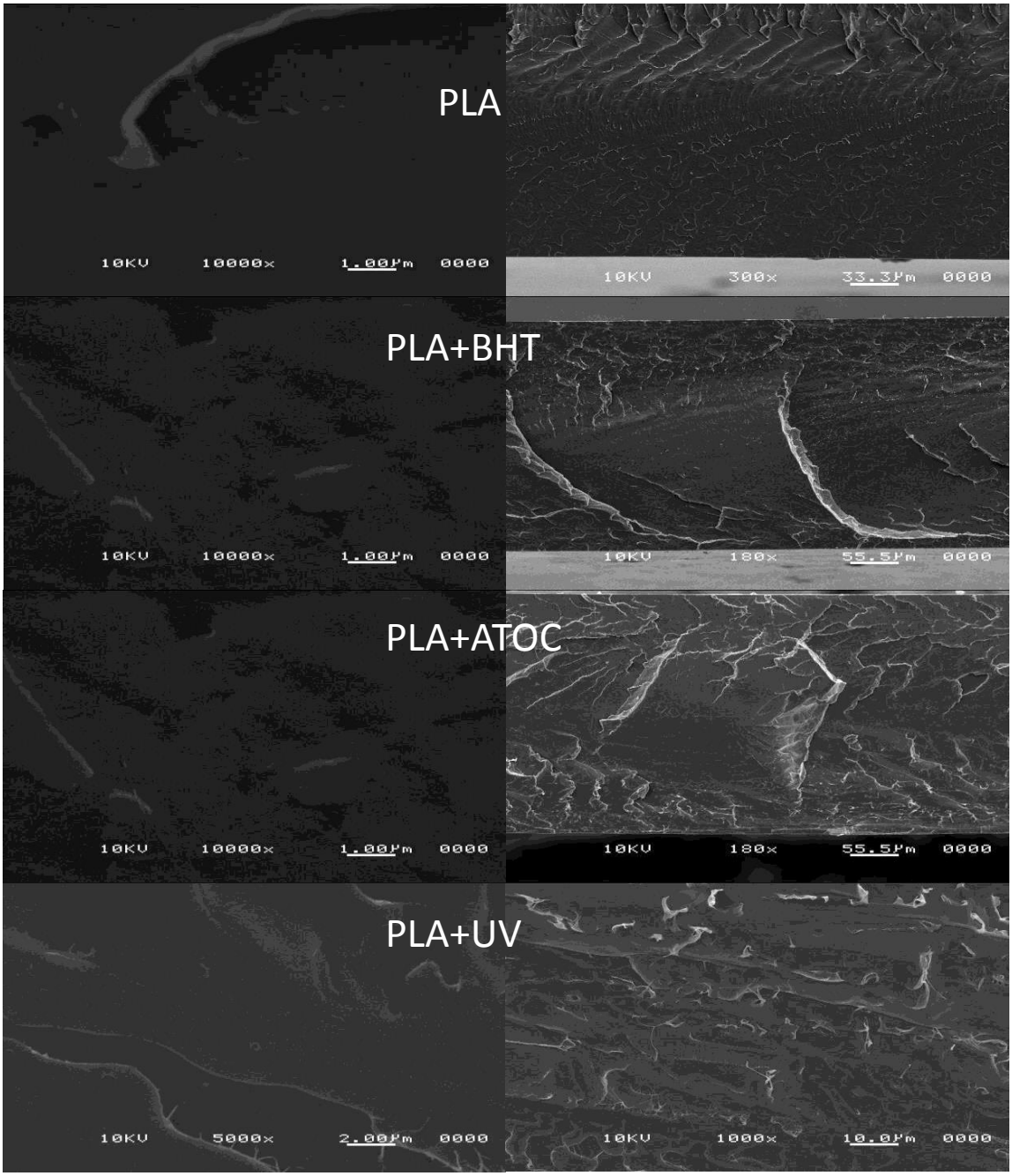
ANEXO 1

Micrografía SEM de los polímeros de PLA adicionados con 1-4% de SCA



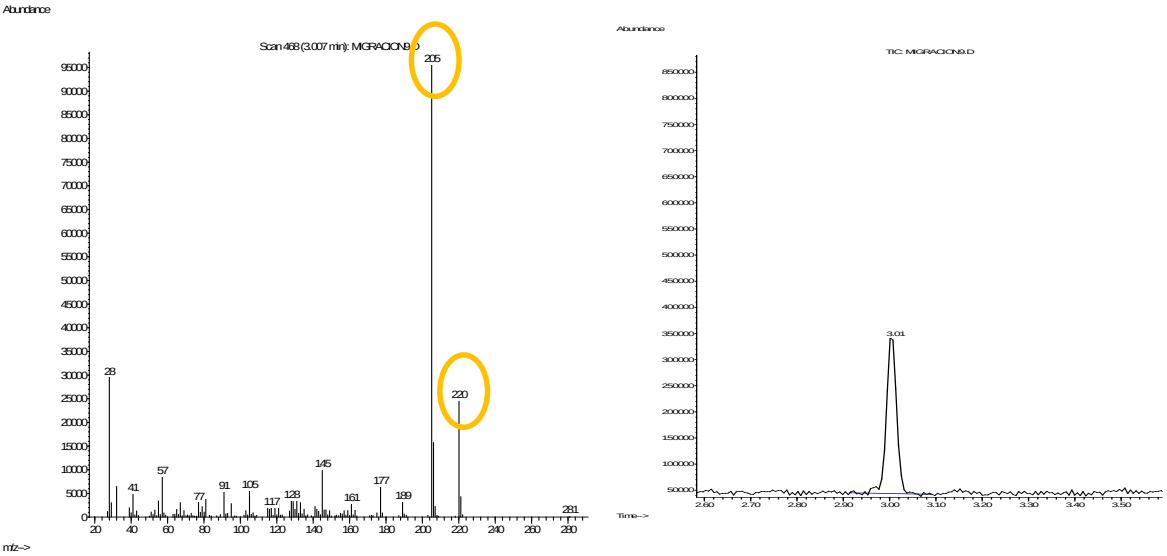
ANEXO 2

Micrografía SEM de los polímeros de PLA adicionados con butil hidroxitolueno (BHT, 3 %), α-tocoferol (ATOC, 3 %) y estabilizador UV (0.01 %)

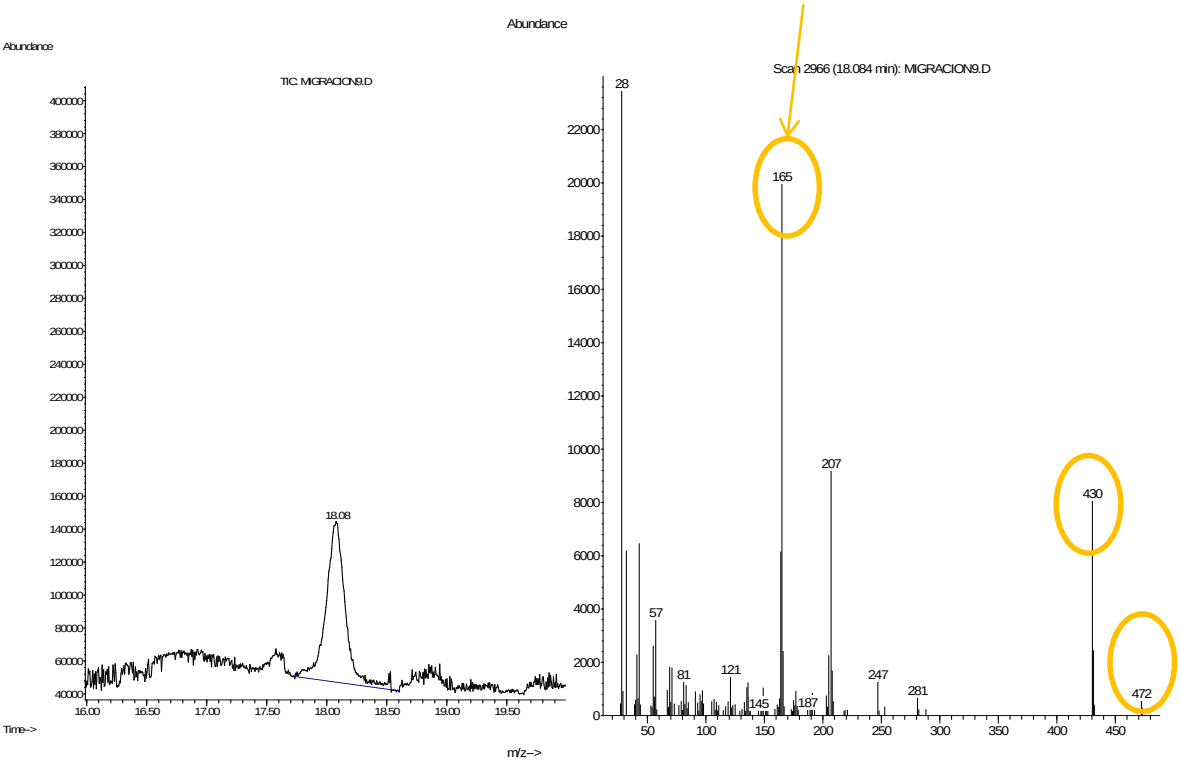


ANEXO 3

BHT GC-MS

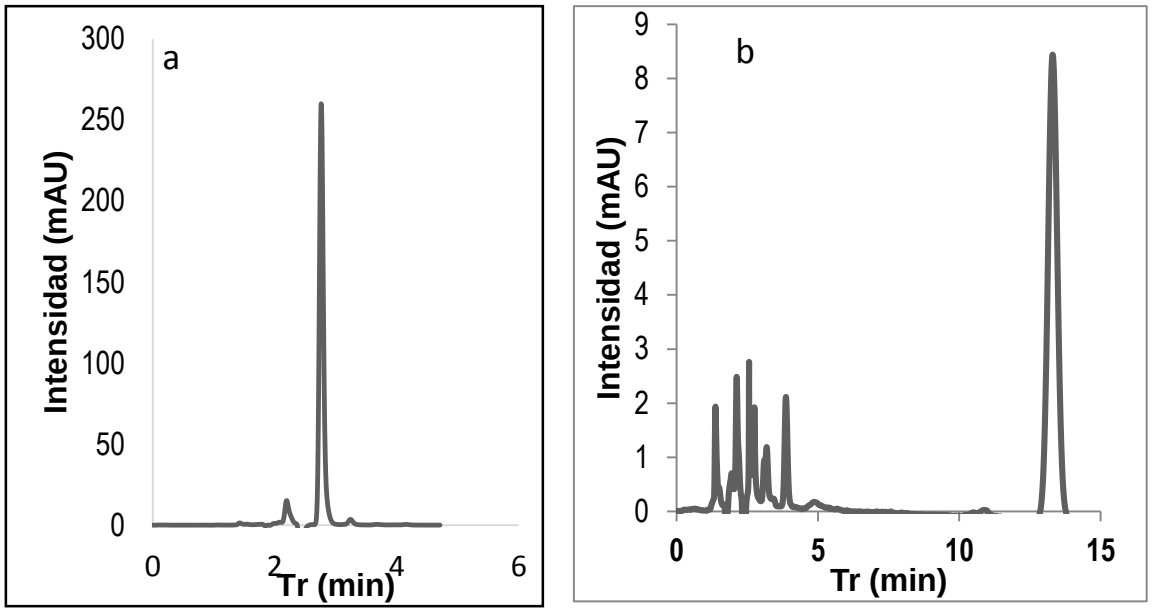


α–tocoferol identificado en GC-MS

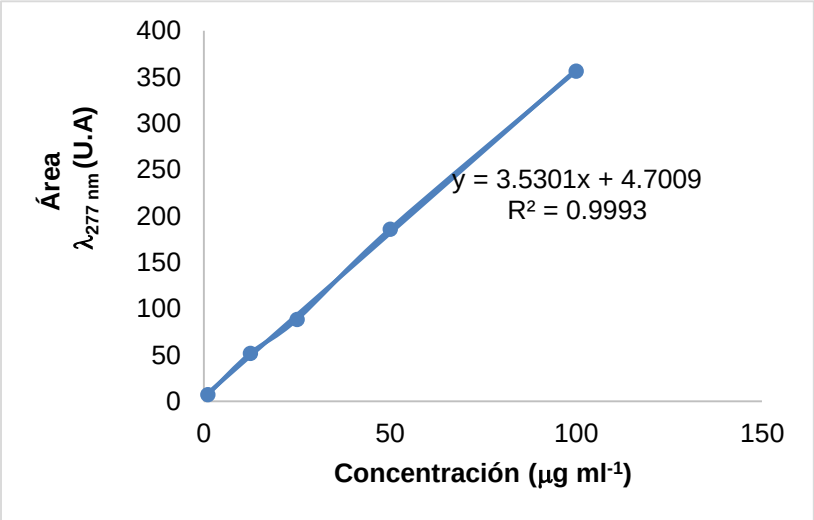


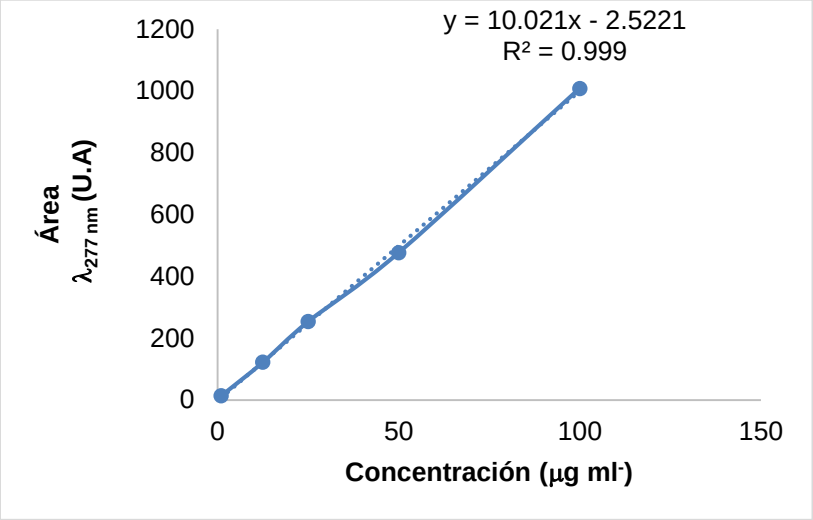
ANEXO 4

Tiempo de retención (Tr) de butil hidroxitolueno (BHT, a) y α-tocoferol (ATOC, b)



Curva patrón del antioxidante α-tocoferol (ATOC) obtenida de 0 a 100 μg ml^{-1} en metanol HPLC. $\lambda_{277\ nm}$ **=** longitud de onda 277nm; U.A= unidades arbitrarias



ANEXO 4.1

Curva patrón del antioxidante butil hidroxitolueno (BHT) obtenida de 0 a 100 μg ml^{-1} en metanol HPLC. $\lambda_{277\ nm}$ **=** longitud de onda 277nm; U.A= unidades arbitrarias