


Universidad de Jaén

Escuela de Doctorado

**TESIS DOCTORAL**

•

# INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO POR ALTA PRESIÓN HIDROSTÁTICA EN MATERIALES PLÁSTICOS ALIMENTARIOS

**PRESENTADA POR:**

**Belén Soriano Cuadrado**

**DIRIGIDA POR:**

**Rubén Pérez Pulido y Antonio Gálvez del Postigo Ruiz**

**JAÉN, 23 de noviembre de 2021**

**ISBN**




**UNIVERSIDAD DE JAÉN**

# *INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO POR ALTA PRESIÓN HIDROSTÁTICA EN MATERIALES PLÁSTICOS ALIMENTARIOS*

Esta tesis doctoral ha sido desarrollada en la empresa Fundación Andaltec I+D +i en la que trabajo como personal fijo indefinido desde 2011. El presente trabajo forma parte del proyecto ENVACTIPLAS concedido a la empresa a través de la Consejería de Innovación, Ciencia y Empleo, Proyectos de Aplicación del Conocimiento. Ref. PI_57013.

SORIANO CUADRADO MARIA BELEN - 26232368V
Firmado digitalmente por SORIANO CUADRADO MARIA BELEN - 26232368V
Fecha: 2021.11.24 13:10:55 +01'00'

Fdo. Belén Soriano Cuadrado

Vº Bº Tutor por la empresa

PEÑAS SANJUAN, ANTONIO (FIRMA)
Firmado digitalmente por PEÑAS SANJUAN, ANTONIO (FIRMA)
Nombre de reconocimiento (DN): c=ES, serialNumber=77547768F, sn=PEÑAS, givenName=ANTONIO, cn=PEÑAS SANJUAN, ANTONIO (FIRMA)
Fecha: 2021.11.24 14:34:34 +01'00'

Fdo. Antonio Peñas Sanjuán

Vº Bº Directores de la tesis

PEREZ PULIDO RUBEN - 75018539Z
Firmado digitalmente por PEREZ PULIDO RUBEN - 75018539Z
Fecha: 2021.11.24 12:43:01 +01'00'

GALVEZ DEL POSTIGO RUIZ ANTONIO MIGUEL - 25041147N
Firmado digitalmente por GALVEZ DEL POSTIGO RUIZ ANTONIO MIGUEL - 25041147N
Fecha: 2021.11.24 12:04:51 +01'00'

Fdo. Rubén Pérez Pulido

Fdo. Antonio Gálvez del Postigo Ruiz

*AGRADECIMIENTOS* ..... *18*

*1. INTRODUCCIÓN* ..... *25*

*1.1 PROPÓSITO DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN* ..... *25*

**1.1.1 Método de conservación de alimentos aplicando altas presiones hidrostáticas** **31**

**1.1.2 Materiales plásticos en contacto con alimentos** ..... **47**

**1.1.3 Envases activos e inteligentes** ..... **57**

**1.1.4 Tecnologías de Procesado de materiales plásticos en contacto con alimentos** ..... **58**

**1.1.5 Agentes con actividad antibacteriana de origen natural y sintético** ..... **61**

**1.1.6 Legislación aplicable. Reglamento UE 10/2011 sobre materiales plásticos en contacto con alimentos** ..... **64**

**1.1.7 Tendencias actuales y hábitos de consumo** ..... **73**

**1.1.8 Reciclabilidad** ..... **74**

**1.1.9. Proyecto Envactiplás** ..... **75**

**1.1.10 Metodologías de ensayo del proyecto Envactiplas** ..... **81**

*1.2 ANTECEDENTES SOBRE ALTAS PRESIONES Y ENVASADO DE ALIMENTOS* ..... *115*

**1.2.1. Requisitos de los materiales de envase para procesado por HHP** ..... **116**

**1.2.2 Efecto del proceso de altas presiones en las propiedades de los materiales de envase** ..... **117**

*2. OBJETIVOS* ..... *123*

*3. MATERIALES Y MÉTODOS* ..... *128*

*3.1 Materiales comúnmente empleados en la industria alimentaria..... 128*

**3.1.1 POLIESTIRENO (PS) ..... 128**

**3.1.2 PET-EVOH-PE..... 130**

**3.1.3 PVC-AL..... 132**

**3.1.4 PET ..... 135**

**3.1.5 PLA ..... 136**

**3.1.6 PE-PET ..... 136**

*3.2 Materiales del proyecto Envactiplás..... 137*

**3.2.1 Análisis de los diferentes compuestos antibacterianos susceptibles de ser incorporados a matrices poliméricas en contacto con alimentos..... 138**

**3.2.2 Obtención de formulaciones agente activo/polímero en forma de masterbatch..... 142**

**3.2.3 Obtención de film activo mediante extrusión soplado ..... 150**

**3.2.4 Caracterización químico-física. Formulaciones polímero/agente activo. 157**

**3.2.5 Ensayos de actividad antibacteriana de los plásticos activados ..... 158**

*3.3 EQUIPAMIENTO DE ALTAS PRESIONES HIDROSTÁTICAS ..... 160*

*3.4 METODOLOGÍA DE CONSERVACIÓN Y ENSAYO ..... 164*

*4. RESULTADOS ..... 180*

*4.1 ENSAYOS DE TRACCIÓN..... 180*

**4.1.1 Poliestireno..... 180**

**4.1.2 Poliestireno (HHP) ..... 182**

**4.1.3 PET-EVOH-PE..... 184**

**4.1.4 PET-EVOH-PE (HHP) ..... 186**

**4.1.5 PVC-AL..... 188**

**4.1.6 PVC-AL (HHP)..... 190**

**4.1.7 PET..... 192**

**4.1.8 PET (HHP)..... 194**

**4.1.9 PLA..... 196**

**4.1.10 PLA (HHP)..... 198**

**4.1.11 PE-PET..... 200**

**4.1.12 PE-PET (HHP)..... 202**

**4.1.13 PE..... 204**

**4.1.14 PE HHP..... 205**

**4.1.15 PE + TIROSOL 5%..... 206**

**4.1.16 PE + TIROSOL 5% (HHP)..... 207**

**4.1.17 PE + OXIDO DE ZINC 10%..... 208**

**4.1.18 PE + OXIDO DE ZINC 10% (HHP)..... 209**

**4.1.19 PP..... 211**

**4.1.20 PP (HHP)..... 212**

**4.1.21 PP + OXIDO DE ZINC 10%..... 213**

**4.1.22 PP + OXIDO DE ZINC 10% (HHP)..... 214**

**4.1.23 PP + TIROSOL 5%..... 215**

**4.1.24 PP + TIROSOL 5% (HHP)..... 216**

**4.1.25 PP + ACETATO DE ZINC 5%..... 217**

**4.1.26 PP + ACETATO DE ZINC 5% (HHP)..... 218**

**4.1.27 PLA..... 219**

**4.1.28 PLA (HHP)..... 220**

**4.1.29 PLA + TIROSOL 5% ..... 221**

**4.1.30 PLA + TIROSOL 5% (HHP)..... 222**

**4.1.31 PLA + ACETATO DE ZINC 0.5% ..... 223**

**4.1.32 PLA + ACETATO DE ZINC 0.5% (HHP)..... 224**

**4.1.33 PLA + OXIDO DE ZINC 1% ..... 226**

**4.1.34 PLA + OXIDO DE ZINC 1% (HHP)..... 227**

***4.2 ENSAYO DE COLORIMETRÍA ..... 229***

**4.2.1 POLIESTIRENO..... 229**

**4.2.2 PET-EVOH-PE..... 230**

**4.2.3 PVC-AL..... 231**

**4.2.4 PET ..... 232**

**4.2.5 PE-PET ..... 233**

**4.2.6 PE ..... 234**

**4.2.7 PE + TIROSOL 5% ..... 235**

**4.2.8 PE + OXIDO DE ZINC 10% ..... 236**

**4.2.9 PP..... 237**

**4.2.10 PP + OXIDO DE ZINC 10% ..... 238**

**4.2.11 PP + TIROSOL 5%..... 239**

**4.2.12 PP + ACETATO DE ZINC 5% ..... 240**

**4.2.13 PLA ..... 241**

**4.2.14 PLA + TIROSOL 5% ..... 242**

**4.2.15 PLA + ACETATO DE ZINC 0.5% ..... 243**

**4.2.16 PLA + OXIDO DE ZINC 1%..... 244**

***4.3 ENSAYO DE PERMEABILIDAD AL OXÍGENO..... 245***

**4.3.1 PS..... 245**

**4.3.2 PET-EVOH-PE..... 247**

**4.3.3 PVC-AL..... 248**

**4.3.4 PET Y PET HHP..... 249**

**4.3.5 PE-PET Y PE-PET HHP..... 250**

**4.3.6 PLA Y PLA HHP..... 250**

***4.4 ENSAYOS MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA IR..... 251***

**4.4.1 PS..... 251**

**4.4.2 PET-EVOH-PE..... 251**

**4.4.3 PVC-AL..... 253**

**4.4.4 PET..... 254**

**4.4.5 PLA..... 255**

**4.4.6 PE-PET..... 256**

**4.4.7 PE..... 258**

**4.4.8 PE + TIROSOL 5%..... 259**

**4.4.9 PE + OXIDO DE ZINC 10%..... 260**

**4.4.10 PP..... 261**

**4.4.11 PP + OXIDO DE ZINC 10%..... 262**

**4.4.12 PP + TIROSOL 5%..... 263**

**4.4.13 PP + ACETATO DE ZINC 5%..... 264**

**4.4.14 PLA..... 265**

**4.4.15 PLA + TIROSOL 5% ..... 266**

**4.4.16 PLA + ACETATO DE ZINC 0.5% ..... 267**

**4.4.17 PLA + OXIDO DE ZINC 1% ..... 268**

***4.5 ENSAYOS DE MIGRACIÓN ..... 269***

**4.5.1 PET ..... 270**

**4.5.2 PS ..... 271**

**4.5.3 PET-EVOH-PE ..... 272**

**4.5.4 PE-PET ..... 274**

**4.5.5 PVC-AL ..... 275**

**4.5.6 PE ..... 277**

**4.5.7 PE + TIROSOL 5% ..... 280**

**4.5.8 PE + OXIDO DE ZINC 10% ..... 281**

**4.5.9 PP ..... 283**

**4.5.10 PP + OXIDO DE ZINC 10% ..... 284**

**4.5.11 PP + TIROSOL 5% ..... 286**

**4.5.12 PP + ACETATO DE ZINC 5% ..... 287**

**4.5.13 PLA ..... 289**

**4.5.14 PLA + TIROSOL 5% ..... 290**

**4.5.15 PLA + ACETATO DE ZINC 0.5% ..... 291**

**4.5.16 PLA + OXIDO DE ZINC 1% ..... 293**

***4.6 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) ..... 295***

**4.6.1 Ensayos preliminares ..... 295**

**4.6.2 Ensayos comparativos ..... 305**

*4.7 ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA DE PELÍCULAS ACTIVADAS ..... 315*

*5. DISCUSIÓN..... 322*

*6. CONCLUSIONES..... 338*

*7. BIBLIOGRAFÍA..... 343*

## *AGRADECIMIENTOS*

# AGRADECIMIENTOS

La realización de este trabajo de investigación no habría sido posible sin la ayuda incondicional de todas las personas que me rodean.

En primer lugar, quisiera dar las gracias a la persona que me ha animado a dar este paso y me ha apoyado, que siempre ha creído en mí y que no ha dudado en ningún momento en mi capacidad de superación, mi marido.

A mis padres y a mis hermanas, porque gracias a ellos soy lo que soy, porque han sido los cimientos de mi vida, porque han hecho posible, gracias a su educación, cariño, constancia y disciplina, que desarrolle mi propia personalidad y que tenga siempre presente, que cualquier reto que uno se plantee siempre se puede conseguir creyendo en uno mismo, con dedicación, esfuerzo, trabajo, perseverancia, humildad y sobre todo ilusión.

A mis Directores y Tutor, a los que admiro, porque gracias a ellos este trabajo ha sido posible, por el tiempo que gratamente me han prestado y por haberme dado la oportunidad de formar parte de su grupo de trabajo. Sois un gran ejemplo para mí.

A la Fundación Andaltec, a cada una de las personas que la integran, porque gracias a ellos me he desarrollado profesionalmente, pero muy especialmente a mis compañeros del laboratorio, con los que, afortunadamente me unen más lazos que los estrictamente laborales.

A todas las personas que me he ido encontrando en esta andadura que es la vida, de cada una de ellas he aprendido algo.

A todos ellos,

Gracias

*Dedicada a mis pequeños,*

*Paula y Alejandro,*

*por dar sentido de mi vida*

*"No hay nada más maravilloso que ser un científico. En ninguna parte preferiría estar más que en mi laboratorio, manchando mi ropa y cobrando por jugar"*

Marie Curie (1867-1934)

# *1. INTRODUCCIÓN*

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 PROPÓSITO DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

El trabajo de investigación que se ha realizado, está centrado en estudiar cómo va a afectar a los materiales de envases plásticos alimentarios el tratamiento de conservación por altas presiones hidrostáticas, método hoy en día de gran interés por ofrecer productos alimenticios carentes de aditivos y por apenas alterar la calidad y características de ellos.

Así mismo, se ha estudiado, a raíz del proyecto realizado denominado Envactiplás, cómo se ven afectados a nivel físico y microbiológico, materiales plásticos sin aditivar y aditivados con sustancias, fundamentalmente con actividad antioxidante y antimicrobiana.

La contaminación microbiana de los alimentos ocurre con mayor frecuencia en la superficie debido al procesamiento posterior y la manipulación (Pérez et al., 2006). El uso de sustancias antimicrobianas puede disminuir la transmisión de patógenos transmitidos por los alimentos. Las sustancias antimicrobianas se pueden aplicar sobre las superficies de los alimentos directamente (por ejemplo, por inmersión o rociando con soluciones antimicrobianas). Alternativamente, las sustancias antimicrobianas pueden inmovilizarse películas mediante extrusión o aplicarse sobre las superficies de películas o revestimientos empleados en el envasado de alimentos. Este último enfoque tiene la ventaja de una liberación lenta del compuesto antimicrobiano y un efecto de protección más prolongado. Al mismo tiempo, las películas o recubrimientos activados también ofrecen protección contra la contaminación cruzada del producto. Se han ensayado una amplia variedad de sustancias antimicrobianas, incluidos compuestos inorgánicos o inorgánicos de síntesis química, así como antimicrobianos naturales, para la activación de recubrimientos alimentarios (Appendini et al., 2002; Azeredo et al., 2013). A modo de ejemplo, cabe citar las películas de polietileno de baja densidad (LDPE) activadas con ácido benzoico o láctico, plata, aceites esenciales o bacteriocinas, así como películas de LDPE o cloruro de polivinilo (PVC)

activadas con nanopartículas de ZnO, Ag o Ag-TiO2 (Appendini et al., 2002; Azeredo et al., 2013).

Los antimicrobianos naturales siempre han atraído el interés de investigadores y productores de alimentos como barrera frente a los patógenos transmitidos por los alimentos. Los extractos de plantas se han investigado durante mucho tiempo por los compuestos antimicrobianos que contienen, muchos de los cuales tienen estructuras fenólicas (Burt et al., 2004). Como ejemplo, un estudio reciente describió que la película multicapa de carvacrol resultó eficaz para prevenir mesófilos y psicrótrofos en filetes de salmón fresco (Rollini et al., 2016). El olivo y sus productos (aceitunas de mesa, aceite de oliva y los derivados de las industrias transformadoras) son ricos en compuestos fenólicos (Charoenprasert et al., 2012). El tirosol es un compuesto fenólico resultante de la hidrólisis del principal compuesto amargo del fruto de la aceituna, la oleuropeína (Charoenprasert et al., 2012; Amiot et al., 1996; García et al., 2003). Sin embargo, el potencial del tirosol como conservante de alimentos no se ha explotado en gran medida. El objetivo del presente estudio fue desarrollar películas plásticas activadas a base de compuestos químicos y antimicrobianos naturales con fuerte actividad inhibidora frente a bacterias Gram positivas y Gram negativas y comparar la eficacia de los antimicrobianos incorporados por extrusión o impregnación superficial sobre la inactivación de patógenos transmitidos por los alimentos tanto in vitro como en modelos alimentarios de mariscos.

En el campo de la conservación de alimentos, los procedimientos que se basan en tratamientos térmicos han sido históricamente los más empleados, pero el mercado demanda métodos de conservación y envasado que no afecten a las propiedades organolépticas ni a los nutrientes de los alimentos, a la vez que eviten el uso de aditivos y conservantes.

En este marco surge el tratamiento hidrostático a altas presiones, un procedimiento físico que permite inhibir ciertas enzimas y microorganismos, a la vez que evita el deterioro del alimento. Este hecho es debido a que la mayoría de

reacciones de descomposición de nutrientes como las vitaminas, pigmentos y compuestos que afectan al sabor, no se ven aceleradas por el efecto de la presión (hecho que si ocurre con el aumento de la temperatura).

Dicho tratamiento por altas presiones está siendo usado cada vez más, dado que, a pesar de ser ligeramente más caro que el tratamiento térmico convencional, las bondades del mismo hacen que las empresas de envasado se decanten por ella.

Entre las aplicaciones de dicha técnica se encuentran: la pasteurización de frutas y verduras, enternecimiento de carne, texturización de proteínas de pescado, tratamiento de productos lácteos y congelado/descongelado de alimentos.

Basado en el principio de Pascal (o isostático), la presión hidrostática en un punto cualquiera es la misma en todas direcciones y es transmitida de forma inmediata y uniforme a través del medio. De esta forma, el efecto de la presión es independiente del tamaño de partícula y de su geometría, por lo que se puede hablar de ella como una manera uniforme de procesar alimentos. A pesar de todos los aspectos favorables de esta técnica de procesado, no se puede evitar cierta transferencia de calor que se hará más notable cuanto mayor sea la compresión/descompresión.

Para la optimización del proceso, es bueno tener en cuenta factores tales como: velocidad de presurización/despresurización, temperatura, número de pulsos y tiempo de tratamiento.

Comentar, por último, que se suele utilizar esta técnica de procesado por altas presiones en combinación con otras como, por ejemplo, los tratamientos térmicos a bajas temperaturas (< 0 ºC).

El tratamiento por altas presiones, al igual que otros tales como irradiación y el tratamiento con ozono, requieren que el alimento se encuentre envasado.

Las características del envase serán determinantes para que el método de preservación de los alimentos sea efectivo y se evite, posteriormente que los factores ambientales afecten al alimento. Las características como elementos barrera y sus propiedades mecánicas serán las que determinen qué material se ha de emplear como envase.

Dichas características, unidas al bajo coste de la materia prima, hacen de los polímeros plásticos un material ideal para el envasado de alimentos.

El hecho de someter los alimentos envasados a tratamientos tales como el hidrostático de altas presiones, conlleva que además de afectarse las características del alimento, también pueden verse afectadas las propiedades del envase y no ser efectivo como elemento barrera.

Es importante resaltar también para ponernos en antecedentes, algunas nociones referentes a envases como las que se detallan a continuación.

Hoy en día, debido a la sociedad en que vivimos, de continuo movimiento y cambio, el mundo de los envases está en constante evolución, para lo cual se desarrollan e investigan constantemente nuevos recipientes y materiales en pos de ofrecer al consumidor los productos que necesita y que se ajustan en cada momento a sus necesidades específicas: productos frescos, listos para comer, precocinados, sólidos, líquidos, congelados, refrigerados, calientes…. En base a esta necesidad, surgen muchos envases diferentes, con muy diversas aplicaciones, siempre buscando la satisfacción del consumidor, bien por su capacidad de ser útiles y prácticos, por su reciclabilidad, diseño, prestaciones…

También se busca la óptima conservación del alimento en cuestión, se investiga qué envase se adapta a cada tipo de alimento y a cada tipo de tratamiento de conservación que este pueda sufrir, porque otra premisa a tener en cuenta es que su fin último es alargar la vida útil del alimento sin alterar sus propiedades y siempre certificando la seguridad alimentaria de todos ellos.

El estudio se ha centrado en los envases plásticos ya que, por su versatilidad son los más utilizados y requeridos actualmente por los consumidores: miremos

donde miremos a nuestro alrededor estaremos rodeados de envases plásticos que contienen alimentos.

Según su definición, un envase alimentario es aquel objeto que, contiene, protege y presenta una mercancía (alimento) para su comercialización, diseñado de modo que tenga el óptimo costo compatible con los requerimientos de protección del producto y del medio ambiente.

Sus funciones son:

- ✓ Contener
- ✓ Proteger frente a agentes de deterioro
- ✓ Facilitar el manejo y permitir la comercialización en unidades adecuadas
- ✓ Mejorar la presentación
- ✓ Facilitar determinados tratamientos industriales
- ✓ Proporcionar información al consumidor

Por todo ello deberá:

- ✓ Soportar condiciones normales y especiales de procesado y uso
- ✓ Poseer buenas propiedades estructurales y mecánicas
- ✓ Facilidad de impresión
- ✓ Presentación elegante del producto
- ✓ Producir el menor impacto sobre el medio ambiente
- ✓ Adaptarse a los requisitos de grupos especiales de consumidores

Este trabajo de investigación se ha basado en el estudio de envases primarios (aquellos que están en contacto directo con el alimento) plásticos por su interés por su inocuidad (son inertes y ofrecen protección frente a insectos y microorganismos) y porque poseen una capacidad de amortiguación muy elevada.

Además, poseen otras muchas características que los hacen ser los envases más utilizados por los consumidores. Estas son gran versatilidad, bajo precio, fácil manejo, alta productividad y elevada estabilidad.

En contrapartida, presentan algunos inconvenientes, los procesos de migración de sustancias y la gran cantidad de desechos que se generan plantean un problema de reciclabilidad (hecho que se está subsanando actualmente por las políticas gubernamentales en materia de mejora del medio ambiente).

El proceso de migración se da fundamentalmente en materiales plásticos y consiste en el traspaso de sustancias desde el envase plástico en el que está contenido el alimento a éste.

Tal proceso conlleva una serie de consecuencias negativas, tales como:

- Posibles efectos tóxicos, debido al paso de aditivos tales plastificantes (DEHP, DBP…), estabilizantes…
- Degradación sensorial del alimento
- Alteración físico-química

Los materiales que suelen migrar no suelen ser el polímero del que está compuesto el material del envase, ya que se trata de una macromolécula, sino sustancias procedentes de una reacción incompleta en el proceso de polimerización, tales como monómeros y aditivos que se emplean para agilizar el proceso, facilitarlo o, simplemente para conferirle unas determinadas propiedades a dichos materiales plásticos. Estos suelen ser:

- compuestos añadidos al envase
- compuestos adhesivos, tintas, barnices…
- compuestos de degradación formados de procesos de elaboración, conservación y procesado
- compuestos de contaminación exterior

- compuestos que se ceden o desprenden, debido al método de conservación (vacío, radiación, presión…) y al procesado (microondas, horno…).

El proceso de migración supone un gran problema en el mundo de los plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos y un hecho que cada vez está más controlado por los organismos gubernamentales, instituciones sanitarias, consumidores… Lo que se persigue, es que dichos plásticos sean seguros alimentariamente, pero para ello las empresas deberán acreditar la conformidad del producto en base a la reglamentación actual.

Es por ello, que los fabricantes se están poniendo manos a la obra en busca de producir de manera más segura, controlando sus procesos, los productos que utilizan mediante exigencias con proveedores que a su vez también tienen que certificar sus productos, realizando ensayos de control de calidad, de producto acabado…

En el año 2011 La Comisión Europea (EFSA_European Food Safety Autority) publicó el Reglamento UE 10/2011 sobre materiales plásticos en contacto con alimentos, de ámbito europeo y de obligado cumplimiento, en el cual se indican los límites de migración global y específicos, tipos de ensayos a realizar, condiciones de ensayo y lista unificada de sustancias permitidas en el proceso de fabricación.

A continuación, se explicará el método empleado de conservación de alimentos por altas presiones hidrostáticas, así como los fundamentos de los diferentes ensayos que han sido realizados a los materiales plásticos empleados para la fabricación de envases en la industria alimentaria y que van a estar en contacto directo con el alimento.

### 1.1.1 Método de conservación de alimentos aplicando altas presiones hidrostáticas

Hoy en día, los consumidores valoran positivamente aquellas características de los alimentos que les confieran mayor valor añadido, como son, la escasa

manipulación del producto de partida, el empleo de aditivos naturales o la ausencia de los mismos y la conservación o potenciación de las propiedades nutricionales y de las cualidades beneficiosas para la salud. Por tanto, el procesado mínimo consiste en la aplicación de una serie de tecnologías (barreras) que, combinadas o no, mantengan las características del alimento lo más cercanas posible a las del producto fresco y que aumenten su vida útil, en términos microbiológicos, sensoriales y nutricionales. En este marco surgen el empleo de nuevas tecnologías como son la Alta Presión Hidrostática como alternativa a los tratamientos térmicos tradicionales ya que permiten reducir o eliminar la carga microbiológica y los enzimas responsables del deterioro del alimento. A su vez, las alteraciones que provoca en moléculas pequeñas (vitaminas, pigmentos, aminoácido, compuestos antioxidantes…) relacionadas con la calidad sensorial y nutricional así como con las cualidades beneficiosas para la salud son mínimas, lo que se puede aprovechar en muchos casos para diseñar la funcionalidad de los macroconstituyentes como proteínas o polisacáridos y obtener alimentos estables y seguros con una funcionalidad específica.

Consiste en un método de conservación de alimentos a modo de esterilización fría, con todos los beneficios que supone no calentar el producto final. Con este método no se requiere, para conservar un alimento y alargar su vida útil del aporte de aditivos. Es una tecnología muy aceptada por los entendidos y está reconocida por el CODEX ALIMENTARIUS.

Se suele nombrar con las siglas APH (Altas Presiones Hidrostáticas) o como HHP (High Hydrostatic Pressures).

Esta técnica se puede emplear, tanto con el producto envasado como a granel

- ✓ Tratamiento en productos envasados

EL tratamiento por altas presiones ha tenido un desarrollo industrial muy significativo. Consiste en aplicar una presión sobre un líquido que contiene el

producto, envasado al vacío en un material flexible e impermeable, que será sometido al tratamiento. El producto es tratado, generalmente, en el envase final primario. La característica principal del envase es que sea capaz de aguantar cambios en volumen que correspondan a la compresión aplicada. Debido a que los alimentos experimentan una disminución de volumen como consecuencia de la presión aplicada y una expansión de igual magnitud durante la descompresión, los envases a utilizar en los procesos de altas presiones deben ser capaces de soportar una reducción del 15% en su volumen, así como ser aptos para volver a su volumen original sin perder la integridad en el sellado o sus propiedades protectoras. Es decir, han de ser flexibles y poder sellarse herméticamente (Pradas et al., 2016).

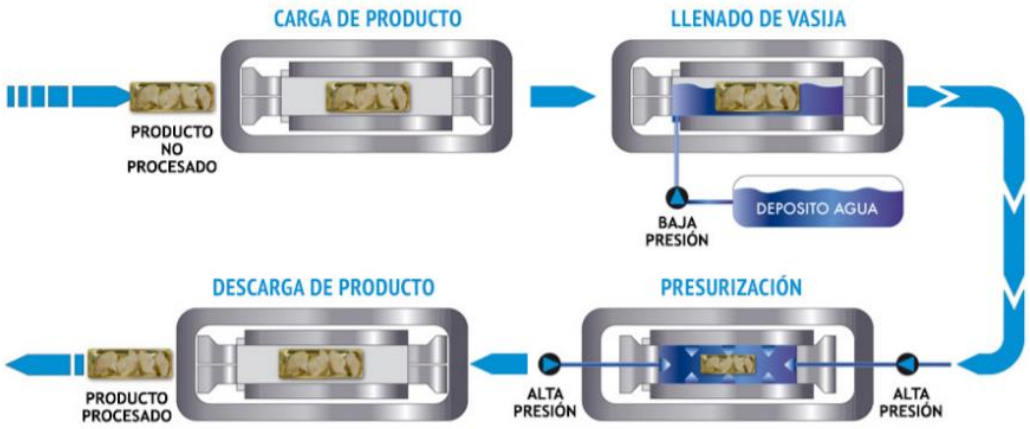



**Imagen 1_Esquema de funcionamiento de un tratamiento de HHP en producto envasado (Fuente www.hiperbaric.com).**

- ✓ Tratamiento en productos a granel

Esta técnica sólo es aplicable a productos alimentarios que puedan ser bombeados y permite realizar el tratamiento de forma semicontinua. Se ha de intentar llenar la cámara de presurización con la máxima cantidad posible de producto para evitar la presencia de aire. En este caso el alimento está en contacto directo con el acero de la cámara, por lo que éste ha de ser de un tipo que no experimente corrosión durante su ciclo de vida y que sea adecuado para estar en contacto con los alimentos (Pradas et al., 2016).

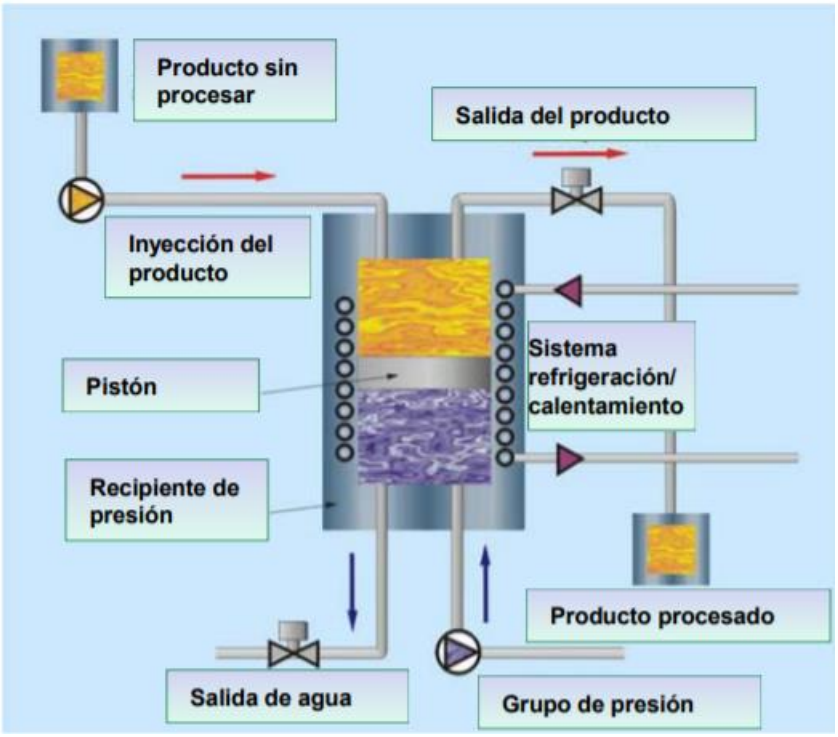



**Imagen 2_Esquema de funcionamiento de un tratamiento de HHP en productos líquidos a granel.**

No todos los productos responden igual al procedimiento, por lo que es interesante realizar primero ensayos en plantas piloto. Las altas presiones tienen efectos diferentes sobre la estructura de los productos, los microorganismos o las características sensoriales, sin afectar apenas a su contenido nutricional.

| Presión (MPa) | Efectos |
|---|---|
| >200 | Influencia sobre la cinética enzimática<br>Modificación de las propiedades físicas de las proteínas<br>Alteración de la membrana de los microorganismos |
| >300 | Inactivación enzimática irreversible<br>Muerte de los microorganismos |
| >400 | Gelificación de los almidones<br>Desnaturalización de proteínas |
| >500 | Muerte de las esporas bacterianas<br>Inactivación de las enzimas |

**Imagen 3_Efecto de las altas presiones hidrostáticas a diferentes presiones. Fuente: Raventós, M. Industria alimentaria. Tecnologías emergentes. Universidad politécnica de Cataluña, 2010.**

El tratamiento por alta presión hidrostática puede usarse en combinación de otras técnicas, como las atmósferas controladas o la congelación (Zeuthen et al., 2003; Blanco et al., 2006).

Las altas presiones presentan así mismo una ventaja adicional. Aprovechando sus efectos sobre la textura de los alimentos, se pueden obtener gelatinas y purés sin necesidad de añadir ni azúcares ni almidones, productos muy interesantes para segmentos de población como los diabéticos. La explicación está en uno de los efectos de las altas presiones, que "rompe" la estructura de los alimentos y la homogeneiza. En el caso de los vegetales, la gelificación se produce a partir de los propios polisacáridos que estos contienen.

Por esa misma razón, porque se rompe la estructura, no siempre el procedimiento es adecuado para todos los productos y cada caso debe ser objeto de estudio independiente.

Las altas presiones inactivan los microorganismos al alterar o dañar de sus funciones celulares.

En el caso de las esporas, éstas quedan inactivadas a presiones de 1.000 megapascales (MPa). Las bacterias suelen necesitar valores de presión inferiores para conseguir tal efecto, las bacterias gram positivas, entre 400 y 600 MPa, y las bacterias gram negativas, como levaduras y mohos, a presiones inferiores. Esta inactivación, puede ser irreversible o reversible, como se ha visto en algunos casos con las bacterias lácticas así como bacterias entéricas, razón por la cual es importante determinar el tratamiento y la duración de éste en función de cada producto.

Una ventaja de las altas presiones es que no altera apenas el contenido nutricional de los alimentos.

El problema que se plantea a esta técnica es que, a escala industrial, implantar un sistema así es muy costoso, debido a la elevada inversión en maquinaria y a que el proceso, al durar varios minutos puede ralentizar el

procesado del alimento o también provocar en la cadena industrial los denominados “cuellos de botella”.

Este proceso consiste en la aplicación de presión al alimento de manera uniforme, (entre 50-1000 MPa) de modo que ésta se transmita de forma isostática, independientemente de la forma, volumen y tamaño del producto, para conseguir que todo el producto quede expuesto al tratamiento.

Se conseguirá alargar la vida útil de determinados alimentos mediante un mecanismo múltiple de acción, produciéndose daños en la membrana celular de los microorganismos y la desnaturalización de enzimas (a partir de 50 MPa se inhibe la síntesis proteica de microorganismos, a los 200 MPa se daña la membrana y a partir de 300 MPa se produce la pérdida del contenido celular y la desnaturalización irreversible de proteínas). Además, no se modifican en el proceso los enlaces covalentes, conservando de esta forma, el aroma, el sabor y las propiedades nutricionales del alimento; esto implica una diferenciación con respecto a los métodos térmicos tradicionales de conservación que no pueden conservar dichas propiedades. También actúa alterando los puentes de hidrógeno, lo que puede provocar la desnaturalización de las proteínas con el consiguiente cambio de textura o color del alimento, este efecto que suele ser negativo también, a veces podría ser beneficioso en algunos tipos de alimentos y para desarrollar nuevos productos.

Algunos ejemplos de aplicación de este método a alimentos:

- Zumos de frutas
- Guacamole
- Mariscos (donde se utiliza para eliminar *Vibrio parahaemolyticus;* y además facilita la apertura de ostras, y el pelado de la langosta)
- Pescado (con gran utilidad en la eliminación de parásitos y bacterias), y en bacalao parcialmente desalado
- Jamón cocido loncheado, así como en diversos tipos de carne
- Tapas

Debido a que, en lo que se han centrado la mayoría de los investigadores acerca de este método, es en ver cómo va a afectar al alimento, a su aspecto, propiedades nutricionales, textura, seguridad alimentaria… pero no se encuentran tantas evidencias sobre publicaciones o artículos donde se hayan estudiado cómo va a afectar al envase que lo contiene, por todo ello se ha decidido enfocar este trabajo de investigación en este hecho: determinar la variación de las propiedades que presentará el envase.

***Antecedentes***

La alta presión hidrostática es una de las tecnologías emergentes de procesado de alimentos con un mayor potencial de aplicación. Esta técnica es conocida desde principio del siglo XX cuando Hite intentó esterilizar leche mediante presurización, consiguiendo reducir la población microbiana viable. También estudió, junto con sus colaboradores, los efectos de las altas presiones en otros alimentos como frutas y hortalizas.

Sin embargo, no es hasta la década de los ochenta cuando realmente se empieza a investigar de forma exhaustiva la aplicación de los tratamientos con alta presión en sistemas alimentarios (Hoover et al., 1989). El gran impulsor de esta tecnología ha sido Hayashi cuyas investigaciones en 1989 llevan a la comercialización del primer tipo de productos tratados por alta presión por una compañía japonesa y a la creación de la Sociedad Japonesa de Alta Presión. Posteriormente, han salido al mercado otros productos como yogures, gelatinas, salsas, lonchas de jamón, zumo de naranja, etc.

***Principios básicos***

La tecnología de Alta Presión Hidrostática se basa en los siguientes principios básicos fundamentalmente:

*Principio de Le Chatelier*. "Todo fenómeno (transición de fase, cambios estereoquímicos, reacciones químicas) que se acompañan con una disminución de volumen están favorecidos por un aumento de la presión (y viceversa)".

Según este la presión va a regir el equilibrio de algunas reacciones químicas influyendo en su velocidad de reacción. Así, cuando el volumen de activación es menor de cero, es decir el volumen del complejo activo es más pequeño que el de los reactivos iniciales, un aumento de la presión y un descenso de la temperatura van a incrementar la constante cinética de velocidad de reacción y, por tanto, la velocidad de reacción.

El efecto antagonista de la temperatura se explica por un aumento del volumen de dilatación. Sin embargo, un aumento de temperatura también puede incrementar la velocidad de la reacción según la Ley de Arrhenius.

Principio Isostático. "La presión se transmite de manera uniforme e instantánea por todo el espesor de la muestra".

El medio de presurización utilizado es un líquido débilmente compresible, normalmente agua. Por otro lado, el procedimiento de presurización es independiente del volumen de muestra tratada. La presión se aplica de forma temporal (y reversible) y es transmitida a la muestra por contacto directo (alimento líquido bombeado en un cilindro de acero) o indirecto (alimento envasado en un recipiente flexible y termo sellado) con el medio de presurización. Además, el mantenimiento de la muestra a una presión durante cualquier periodo de tiempo no requiere de un aporte de energía adicional significativo.

Se ha observado que los enlaces covalentes tienen baja compresibilidad y no se ven afectados por presiones inferiores a 1000-2000 MPa (Hayashi et al., 1992). Por este motivo, la estructura de las biomoléculas de bajo peso molecular (hidratos de carbono, péptidos y lípidos) y la estructura primaria de las moléculas no se ven modificadas. Es conocido también que la presión inhibe o reduce diferentes reacciones de Maillard. La alta presión también contribuye a la disociación de los grupos ácidos de las cadenas laterales de los Aa y a la ruptura de los puentes salinos intramoleculares.

***Sistemas de procesado***

Dentro del campo de las altas presiones cabe distinguir dos procesos que, si bien tienen en común el uso de presiones elevadas, difieren en cuanto a sistema de aplicación y en muchos casos sobre el mecanismo de destrucción de microorganismos así como la posibilidad de producir reacciones indeseables con efectos toxicológicos. Estos procesos son: altas presiones hidrostáticas (HHP) discontinuas (que es el que utilizaremos) o semicontinuas y la ultra alta presión homogenización (UHPH).

Los equipos de alta presión discontinuos constan de un cilindro de acero inoxidable con una pared gruesa y resistente que contiene en su interior el líquido de compresión (agua o una mezcla de agua y aceite).

Con las altas presiones hidrostáticas los alimentos envasados en material flexible se sumergen en el líquido transmisor de presión. Los valores habituales de tratamiento son de 100-1000 MPa. La presión se transmite de forma instantánea y uniforme, independientemente del tamaño, forma o composición del alimento. La aplicación de presión produce un calentamiento adiabático de unos 3-4ºC cada 100 MPa. La duración completa de un ciclo de tratamiento es de unos 10-30 minutos.

Los equipos de tipo semicontinuos son utilizados con productos alimentarios que pueden ser bombeados. La compresión, de tipo directa, es generada mediante la presurización de un medio sobre la parte final de un pistón. En este caso el alimento está en contacto directo con el acero de la cámara. Por consiguiente, la cámara de presurización debe ser de un material que no experimente corrosión durante su utilización y que sea adecuado para el contacto con los alimentos. Una bomba presuriza el agua, que se encuentra separada del alimento por el pistón. El alimento una vez presurizado se evacua de la cámara utilizando una válvula aséptica de alta presión.

Los equipos semicontinuos tienen mejor rendimiento volumétrico y mejor aprovechamiento de la energía utilizada, con el inconveniente de un coste inicial

mayor. El coste por volumen de alimento tratado disminuye en gran medida al utilizar máquinas con cilindros de elevado volumen.

En la UHPH, un fluido es obligado a pasar por un estrecho espacio (válvula), tras el cual éste sufre una ultrarrápida depresión. Consecuentemente, se producen una combinación de fuerzas de cizalla, cavitación, turbulencia y alta presión, que causa la destrucción de los microorganismos. Además, debido al incremento de la presión y a la fricción, se produce también un incremento de temperatura de aproximadamente 2-2,5 ºC por cada 10 MPa. Por lo tanto, el grado de destrucción microbiana alcanzado dependerá, no sólo de la presión aplicada, sino también de la temperatura de estabilización alcanzada.

El tiempo que el fluido sufre los efectos de la UHPH es muy breve (menor de 0,5 segundos). La letalidad puede incrementarse considerablemente cuando se hace pasar el fluido por el sistema dos o más veces. También es posible jugar con el efecto térmico, minimizándolo o potenciándolo al máximo, en función de la sensibilidad de la matriz y del objetivo que se pretende alcanzar.

Esto puede hacerse introduciendo el producto a bajas temperaturas y controlando el calentamiento en la válvula (modalidad de tratamiento sin efecto térmico), o de forma que la temperatura alcanzada debido al ciclo de homogeneización sea la forma que la temperatura alcanzada debido al ciclo de homogeneización sea la máxima posible, introduciendo el producto a temperaturas iniciales de 40ºC o más, lo que permitiría alcanzar temperaturas muy superiores aunque instantáneas (modalidad con efecto térmico).

Uno de los problemas que presenta la APH es que puede generar lesiones subletales con el efecto correspondiente sobre la seguridad del alimento tratado.

Por lo tanto, y a modo de resumen, concretaremos que los sistemas de procesado de alta presión hidrostática pueden ser de dos tipos:

Sistemas discontinuos. En estos sistemas el alimento es presurizado, en envases flexibles y deformables, por cargas, una después de otra reduciendo el riesgo de que grandes cantidades de alimento se lleguen a contaminar por los

lubricantes o partículas que lleguen a la máquina. Además, se pueden procesar diferentes tipos de alimentos sin la necesidad de limpiar la cámara tras cada operación y sin el peligro de recontaminación.

Sistemas semicontinuos. Se utilizan para tratar alimentos líquidos o particulados mediante compresión directa. Su rendimiento es superior al sistema discontinuo ya que pueden asociarse varias cámaras en paralelo con el mismo generador de presión.

***Efecto de las altas presiones sobre las enzimas***

La alta presión desnaturaliza las proteínas actuando principalmente sobre los enlaces hidrofóbicos o electrostáticos de la molécula. Las presiones en el rango de 100-300 MPa provocan la disociación de las proteínas oligoméricas siendo dicha desnaturalización reversible. Por otro lado, presiones superiores a 300 MPa producen una desnaturalización irreversible en proteínas de cadena simple.

Las altas presiones modifican las estructuras terciaria y cuaternaria de las proteínas y, por tanto, afectan a los enzimas. Su actividad biológica depende de la localización del centro activo dentro de la configuración tridimensional de la molécula, por lo que cualquier pequeño cambio puede provocar la pérdida de dicha actividad. La estructura terciaria se mantiene principalmente por interacciones hidrofóbicas e iónicas y sufre cambios por encima de 200 MPa, mientras que la estructura cuaternaria sostenida por enlaces no covalentes se desestabiliza a presiones inferiores a 150 MPa. Se ha observado que presiones relativamente bajas (100 MPa) activan algunos enzimas (de tipo monomérico) y presiones más elevadas provocan inactivación enzimática. Este rango de inactivación enzimática va a depender del tipo de enzima, PH, composición del medio, temperatura…

En el zumo de naranja y el puré de fresa tratados mediante diferentes combinaciones de presión (50-400 MPa) y temperatura (20-60ºC) se observaron distintos grados de inactivación enzimática, obteniéndose la mayor inactivación

de peroxidada en el zumo de naranja a 400 MPa y 35ºC mientras que en el puré de fresa se obtuvo a 230 MPa y 43ºC (Cano et al., 1997).

Por tanto, los tratamientos combinados de presión y temperatura afectan a la actividad enzimática de diferentes formas, siendo los cambios en estos enzimas relacionados con la naturaleza de los mismos, así como con la composición química, grado de pH, sólidos solubles, etc…, de la matriz vegetal que los contiene.

***Efecto de la alta presión en microorganismos***

La alta presión produce cambios morfológicos en las células vegetativas como compresión del gas de las vacuolas, alargamiento de las células y formación de filamentos, separación de la membrana celular de la pared celular, contracción de la pared celular con formación de poros, modificaciones del cito esqueleto, modificaciones de los núcleos y orgánulos intracelulares, coagulación de la proteína citoplasmática y liberación de constituyentes intracelulares fuera de la célula. Además, provoca modificaciones bioquímicas y genéticas al inactivar enzimas implicados en la replicación y transcripción del ADN (Téllez et al., 2001). Se puede afirmar que las células vegetativas son bastante sensibles a la presión siendo inactivadas a presiones entre 300 y 600 MPa mientras que las esporas bacterianas son más resistentes y se inactivan a presiones superiores a 1200 MPa (Knorr et al., 1995). Así, los microorganismos Gram negativos son los más sensibles a las altas presiones seguidos por las levaduras y mohos, los Gram positivos y por último las esporas (Smelt et al., 1998).

Alpas et al. (2003) estudiaron el efecto de la alta presión en la inactivación de *Listeria monocytogenes* inoculada en zumos pasteurizados de manzana, melocotón, cereza y naranja, obteniendo una reducción microbiana de ocho unidades logarítmicas con una presión de 350 MPa durante 5 minutos y una temperatura de 40ºC. Sin embargo, zumos de tomate, manzana y naranja pasteurizados, inoculados con *Escherichia coli* y tratados mediante alta presión (500 MPa, 20ºC y 5 minutos) mostraron una reducción microbiana de cinco

unidades logarítmicas (zumos de tomate y manzana) y dos unidades logarítmicas (zumo de naranja).

En la conservación de alimentos, una de las operaciones más difíciles es la inactivación de las esporas de las bacterias. Bajo la alta presión, las esporas pueden germinar en células vegetativas, y entonces las células vegetativas son inactivadas. Dicha inactivación está fuertemente influenciada por la temperatura y menos fuertemente por el pH, la actividad del agua y la fuerza iónica. La temperatura óptima para la inactivación de esporas difiere a diferentes presiones. La inactivación de esporas es mayor cerca de la neutralidad y más pequeña a niveles extremos de pH. La presión inicia la germinación de esporas de forma óptima cerca de pH neutro.

Por tanto, la extensión del efecto de la alta presión sobre la inactivación de microorganismos depende de la presión utilizada, el tiempo de tratamiento y la temperatura, además de la composición del alimento y tipo de microorganismo implicado.

***Efecto de la alta presión sobre la textura y las propiedades sensoriales***

La tecnología de alta presión se aplica para alargar la vida comercial de los alimentos, pero también puede utilizarse para modificar la textura y propiedades sensoriales de los mismos. Al exponer los alimentos a alta presión se provocan cambios sensoriales dependiendo del tipo de alimento. La estructura interna de los tomates se vuelve más firme, los tejidos de pollo y filetes de pescado se vuelven opacos, y la ternera en fase de “pre rigor” se ablanda (Hoover et al., 1989). La interacción entre los efectos físicos y químicos en el tejido muscular cuenta para el efecto de ablandamiento del tratamiento de presión. El aumento de la actividad de enzimas proteolíticas endógenas del músculo debido a la alta presión también puede contribuir al ablandamiento de la carne.

La alteración de la estructura del almidón y la proteína por altas presiones puede ser empleada para modificar la textura de los alimentos. Entre estos efectos, cabe destacar la gelación de las proteínas por la alta presión. El

mecanismo de gelación por alta presión es diferente del producido por el calor. La gelación por tratamiento con alta presión es atribuida al descenso en el volumen de la solución proteica. Por otra parte, la aplicación del calor provoca un movimiento violento de las moléculas de proteína que conduce a la destrucción de los enlaces no covalentes, desnaturalización y formación de redes al azar. En los geles presurizados la reordenación de las moléculas de agua alrededor de los residuos de Aa produce geles más brillantes y transparentes comparados con los geles opacos obtenidos con temperaturas elevadas.

***Perspectivas futuras***

Los retos de la industria alimentaria en cuanto a la sustitución de las tecnologías tradicionales por tecnologías emergentes como las altas presiones, deben apoyarse no solo en la puesta en el mercado de nuevos productos, sino también en el desarrollo de alimentos funcionales o con una funcionalidad mejorada mediante esos nuevos procesos. Para ello, deben realizar estudios sobre la influencia de los tratamientos en la composición de los alimentos (alimentos bioactivos) y sobre la disponibilidad de los mismos.

***Aplicaciones***

El tratamiento de alta presión puede ser combinado con otros tipos de tratamientos para aumentar la inactivación microbiana, y sobre todo enzimática, sin alterar a la calidad organoléptica del producto. Por ejemplo, el uso de temperaturas moderadas se considera un tratamiento apropiado para combinarse con la alta presión.

El comportamiento de la alta presión sobre diferentes sistemas alimentarios demuestra la utilidad de la aplicación de esta técnica en la conservación de los alimentos, que además de extender su vida útil, y mejorar su textura, mantiene el sabor, el aroma, las vitaminas y los nutrientes naturales de muchos productos. En este contexto, se podría decir que es un proceso destinado a la producción de alimentos de alta calidad.

<u>Productos lácteos</u>

- Utilización de la alta presión para reducir la carga microbiana de la leche.
- Utilización de la alta presión para reducir la carga microbiana del queso.
- Maduración acelerada del queso mediante alta presión.
- Aplicación de altas presiones en la producción de yogur.

Zumos de frutas y vegetales

Gran número de trabajos muestran que es posible estabilizar los productos ácidos como zumos de frutas, productos derivados del tomate, concentrados de zumos de frutas, mermeladas, y confituras por presurización a partir de 300 MPa a temperatura ambiente. La estabilización se produce sin afectar a las características físico-químicas del producto ni a su valor nutricional, especialmente las vitaminas C y A, aunque para conseguir la inactivación de enzimas pectolíticos y polifenoloxidasas, enzimas muy resistentes a la presión, resulta necesario un tratamiento térmico moderado que acompañe a la presión.

Diversos estudios han abordado el efecto de la presión sobre la textura de diferentes productos vegetales y frutas. Fonberg et al. (1997) en un trabajo sobre manzanas y fresas procesadas con alta presión, mostraron que los análisis sensoriales arrojaban una mejor calidad de las frutas, buena consistencia, mejor color y un aroma a frutas frescas, además de una mejor estabilidad microbiológica del producto en refrigeración (3-5ºC). Otro trabajo desarrollado en algunos vegetales, mostró que la viscosidad del zumo de tomate aumentaba considerablemente con la presión.

Carne, carne de aves y sus derivados

Además de la considerable mejora microbiológica, común para la mayoría de los alimentos tratados por alta presión, se producen otros efectos de especial interés para la carne, la carne de pollo y sus derivados.

La alta presión rompe la membrana de los lisosomas y, por lo tanto, las proteasas contenidas en ellos se liberan en el citoplasma. Como consecuencia de la desnaturalización causada por la presión, las proteínas son más sensibles a las proteasas sin que su valor biológico se vea alterado. Esto mejora la digestibilidad y la disponibilidad, además de poder influir de forma positiva en el aroma y el sabor de la carne. Sin embargo, la carne y los productos cárnicos no curados tratados por alta presión son más pálidos.

En general, el tratamiento por alta presión aumenta y alarga la vida útil en refrigeración de la carne, la carne de pollo y sus derivados. De forma resumida, las aplicaciones más destacadas de la alta presión a temperaturas moderadas en las industrias cárnicas son: por una parte, la elaboración de productos cocidos y, por otra, el tratamiento de productos que han estado manipulados después de su cocción.

Ovoproductos

La pasteurización del huevo líquido mediante altas presiones permite aumentar la temperatura del proceso sin desnaturalizar las proteínas del huevo, asegurando así una mejor calidad microbiológica. La presión actúa de manera eficaz en la destrucción de microorganismos patógenos en huevo líquido, de manera que, en condiciones de refrigeración se puede obtener una vida útil de 30 días después de la aplicación de tratamientos cíclicos de presión en combinación con nisina.

Vinos

Antes del embotellado, la estabilización microbiológica y bioquímica de los vinos es una etapa importante en el proceso de su elaboración. Las técnicas que se utilizan habitualmente para la inertización microbiológica de los vinos antes de su acondicionamiento como la adición de sulfuroso y la filtración esterilizante, conducen en algunos casos, a cambios organolépticos que empobrecen y desmejoran el producto final. Además, el sector vinícola, con la finalidad de

respetar un producto natural como el vino, ve restringido el uso de muchos aditivos para conseguir dicha estabilización.

Los tratamientos químicos y térmicos que se efectúan en otros productos alimentarios de consistencia líquida para su conservación no son válidos para los vinos debido a la pérdida de calidad gustativa y aromática que se detecta después del tratamiento. Una alternativa, sería partir de mostos de alta calidad microbiológica y organoléptica, para la elaboración de vinos de calidad.

### 1.1.2 Materiales plásticos en contacto con alimentos

«Plástico» es el término habitual para describir una amplia gama de materiales sintéticos o semisintéticos que se utilizan para una inmensa cantidad de aplicaciones. Nuestra sociedad está basada en el uso de materiales plásticos. Utilizamos productos de plástico para que la vida sea más limpia, más fácil, más segura y más agradable. Encontramos plástico en los envases, la ropa, los edificios, los dispositivos médicos, los coches, los móviles...

Los plásticos son materiales orgánicos, elaborados a partir de materias primas que son productos naturales como la celulosa, el carbón, el gas natural, la sal y, por supuesto, el petróleo. Se han convertido en el material moderno preferido, porque permite equilibrar las necesidades de hoy en día con la protección del medio ambiente. El término «plástico» proviene del griego «plastikos» que significa que se puede moldear. Se refiere a la maleabilidad, o plasticidad del material durante la fabricación, lo que permite fundirlo, prensarlo o extrusionarlo para obtener diferentes formas, como láminas, fibras, placas, tubos, botellas, cajas, etc.

El plástico es un material con una elevada versatilidad, ideal para una amplia gama de aplicaciones industriales y de consumo. La baja densidad de casi todos los tipos de plásticos aporta el beneficio de la ligereza. Y, aunque la mayoría tienen unas propiedades de aislamiento térmico y eléctrico excelentes, se pueden fabricar plásticos que sean conductores de electricidad si es necesario. Los plásticos son resistentes a la corrosión frente a muchas sustancias que atacan

a otros materiales, por lo que son duraderos e idóneos para usarlos en aplicaciones muy exigentes. Algunos son transparentes, por lo que sirven como dispositivos ópticos. Se pueden moldear con facilidad para obtener formas complejas y permiten la integración de otros materiales para formar productos aptos para una amplia gama de funciones. Además, las propiedades físicas de los plásticos se pueden modificar incorporando materiales de relleno, colores, agentes espumantes, retardantes de llama, plastificantes, etc., para satisfacer la demanda de una aplicación específica.

El éxito comercial del plástico en el envasado se debe a una combinación de su versatilidad, desde láminas hasta aplicaciones rígidas, así como a su fuerza, ligereza, propiedades barrera, estabilidad y facilidad de esterilización. Estas características convierten al plástico en un material ideal para el envasado de todo tipo de productos comerciales, industriales, médicos y de consumo.

Los envases de plástico para alimentos no modifican el sabor ni la calidad del producto. De hecho, las propiedades barrera del plástico garantizan que el alimento se conserve fresco durante más tiempo y mantenga su sabor natural, a la vez que lo protege de la contaminación exterior. Además, gracias a su versatilidad, los plásticos son ideales para muchas aplicaciones, como láminas para envasado de carne fresca, botellas para bebidas, aceites comestibles y salsas, envases de yogur y tarrinas de margarina.

Los materiales y envases plásticos en contacto con alimentos se pueden clasificar de diferentes maneras:

- ✓ Según su forma, botellas, bandejas, vasos, platos, films, tapaderas, tupperware, biberones…
- ✓ Según sus características, flexibles y rígidos
- ✓ Según el material del que esté compuesto, puede estar formado por un solo material (PE, PP, PS, PET, PA, PLA, PVC…) o formado por varios materiales PET-EVOH-PE, PE-PET, PA-PE…

- ✓ Según su uso previsto, materiales aptos para envasado a vacío, para envasado en atmósfera modificada, para aplicaciones de pasteurización o esterilización, para calentamiento en horno o en microondas, altas presiones hidrostáticas, refrigeración y congelación, uso en lavavajillas…

Se aprecia que presentan muchas ventajas, pero también algunos inconvenientes que se detallan a continuación:

Ventajas

- ✓ Bajo coste
- ✓ Inocuidad: son inertes y ofrecen protección frente a insectos y microorganismos
- ✓ Capacidad de amortiguación alta
- ✓ Fácilmente manipulable
- ✓ Se pueden termosellar
- ✓ Algunos de ellos resisten elevadas temperaturas (aptos para procesos de pasteurización y esterilización)
- ✓ Fácil impresión
- ✓ Ligeros
- ✓ Cómodos e innovadores
- ✓ Adaptan la forma al contenido
- ✓ Impermeables a gases y vapores (según el tipo de polímero plástico)
- ✓ Gran versatilidad y fácil de transportar

Inconvenientes

- ✓ Migración de sustancias
- ✓ Problemas de reciclabilidad

Como consecuencia de los inconvenientes enunciados anteriormente, se pueden generar posibles efectos tóxicos, debido al paso de plastificantes, ftalatos, bisfenol, degradación sensorial del alimento y algunas alteraciones físico-químicas.

Se detallan, a continuación, en función de su naturaleza, los principales materiales plásticos que se emplean en la industria alimentaria:

- **Materiales plásticos de uso alimentario**

➢ Poliestireno (PS)

Uno de los mayores consumos de poliestireno se encuentra en todo lo relacionado con envases para alimentos; es muy común verlo en envases de productos lácteos (yogur, quesos y dulces) tanto en forma de bandejas, recipientes y estuches en locales de comida rápida. Pueden ser transparentes, de color, espumados o expandidos. El OPS (poliestireno biorientado) es también ampliamente usado en estas aplicaciones por su excelente cristalinidad y brillo, que realza la apariencia de los productos dentro del envase.

Las ventajas principales del poliestireno son su facilidad de uso y su coste relativamente bajo. Sus principales desventajas son su baja resistencia a la alta temperatura (PS atáctico) (se deforma a menos de 100ºC) y su resistencia mecánica modesta. Estas ventajas y desventajas determinan las aplicaciones de los distintos tipos de poliestireno.

➢ Poliestireno expandido (PES)

El poliestireno expandido consiste en 95% de poliestireno y 5% de un gas que forma burbujas que reducen la densidad del material. Su aplicación principal es como aislante en construcción y para el embalaje de productos frágiles. la densidad es de 1.06 g/cm$^3$.

Los productos y artículos terminados en poliestireno expandido se caracterizan por ser extraordinariamente ligeros, aunque resistentes.

Las propiedades y características técnicas del poliestireno expandido permiten que sea destinado a una gran cantidad de aplicaciones. Entre ellas, las más comunes son las relacionadas con el aislamiento térmico y la resistencia mecánica, aunque no sería útil para envasar alimentos si no fuera higiénico e inerte.

Los productos que requieren control de temperatura, por ejemplo, pescado, pueden ser envasados en poliestireno expandido, ya que sus múltiples celdillas actúan como cámaras de aire independientes aislándolo térmicamente.

La posibilidad de utilización del PES para la comercialización de alimentos, se debe a que es un material fisiológicamente inocuo, que no favorece el crecimiento de hongos y bacterias que provocan la descomposición orgánica, siendo además de olor y sabor neutros.

- Polietileno (PE)

El polietileno (PE) es un material termoplástico de aspecto blanquecino, de transparente a translúcido. Con frecuencia se fabrica en forma de finas láminas transparentes. Las secciones gruesas son translúcidas y tienen una apariencia de cera. Mediante la adición de colorantes, pueden obtenerse una gran variedad de productos coloreados.

El polietileno ha encontrado amplia aceptación en virtud de su buena resistencia química, falta de olor, no toxicidad, poca permeabilidad para el vapor de agua, excelentes propiedades eléctricas y ligereza de peso.

En alimentación, el PE se encuentra en botellas, vasos y otros recipientes. En esas aplicaciones, las principales ventajas son la inercia, el poco peso y menor probabilidad de que se rompa, comparado al vidrio. El PE se usa mucho para cierres de diversos tipos.

La película de polietileno en un espesor de 0,025-0,250 mm consume una proporción elevada de la producción total de polietileno. Su uso se basó originalmente en su combinación de buenas propiedades mecánicas con una baja permeabilidad al vapor de agua, y por ello sirve para envasar productos alimenticios de todo tipo. Su flexibilidad a baja temperatura hace que pueda utilizarse de forma satisfactoria en productos almacenados en frigoríficos, congeladores y lineales refrigerados de supermercados.

Se puede usar también para empaquetar ciertos productos alimenticios, y en este caso la transparencia, la tenacidad y la resistencia al desgarramiento son las cualidades importantes. Las películas de PE pueden convertirse fácilmente en bolsas en maquinaria automática, uniendo las secciones por medio del calor (elevadas propiedades de termo sellado).

- Polipropileno (PP)

El polipropileno ofrece múltiples aplicaciones, por lo que es considerado como uno de los productos termoplásticos de mayor desarrollo en el futuro. Es un producto inerte, totalmente reciclable, su incineración no tiene ningún efecto contaminante, y su tecnología de producción es la de menor impacto ambiental. Esta es una característica atractiva frente a materiales alternativos.

En la actualidad el polipropileno es uno de los termoplásticos más vendidos en el mundo, con una demanda anual estimada de 40 millones de toneladas. Sus incrementos anuales de consumo han sido próximos al 10% durante las últimas décadas, confirmando su grado de aceptación en los mercados.

El polipropileno es un material altamente demandado debido a su versatilidad, sus buenas propiedades físicas y la competitividad económica de sus procesos de producción.

Presenta varios puntos fuertes que lo convierten en un material idóneo para muchas aplicaciones:

- Baja densidad
- Alta dureza y resistente a la abrasión
- Alta rigidez
- Buena resistencia al calor
- Excelente resistencia química
- Excelente versatilidad

Una de las tendencias más firmes en la industria del moldeo por inyección actual, es el diseño de piezas de espesores menores a los 0.8 mm, genéricamente conocidas como "de pared delgada". Trabajar en esos espesores aumenta la rentabilidad del proceso en dos direcciones perfectamente definidas. Por un lado, disminuye el peso por pieza y por el otro, los tiempos de ciclo, incrementando de esta forma, la productividad. Las principales aplicaciones de polipropileno en este campo se encuentran en artículos tales como copas de postre, envases para margarina y helado, entre otros.

Trabajar en espesores tan pequeños representa un desafío para el material, que debe conjugar un buen balance de propiedades mecánicas en estado sólido con buenas propiedades de flujo en estado fundido. El material, a su vez, debe asegurar una elevada rigidez y una buena resistencia al impacto. Por otro lado, debe poseer una fluidez lo suficientemente elevada como para llenar un molde que le ofrece gran oposición al flujo.

Se suelen obtener frascos y botellas mediante soplado, así como películas de polipropileno que son largamente empleadas en el embalaje de alimentos y otros artículos.

- Polivinilcloruro (PVC)

Es uno de los polímeros más estudiados y utilizados por el hombre para su desarrollo y confort, dado que, por su amplia versatilidad es utilizado en áreas tan diversas como la construcción, energía, salud, preservación de alimentos y artículos de uso diario, entre otros.

El PVC se presenta en su forma original como un polvo blanco, amorfo y opaco.

- Es inodoro, insípido e inocuo, además de ser resistente a la mayoría de los agentes químicos.
- Es ligero y no inflamable por lo que es clasificado como material no propagador de la llama.
- No se degrada, ni se disuelve en agua y además es totalmente reciclable.

De él se pueden obtener botellas para agua y jugos, frascos y recipientes (alimentos, fármacos, cosmética, limpieza, etc.), láminas o films (golosinas, alimentos) y blisters (fármacos, artículos varios).

La desventaja la presenta en una de sus materias primas, el dicloroetano, que es bastante peligroso.

- Ácido poliláctico (PLA)

El ácido poliláctico (PLA), es un biopolímero termoplástico elaborado a partir del ácido láctico. Debido a su biodegradabilidad, propiedades de barrera y biocompatibilidad, este biopolímero ha encontrado numerosas aplicaciones ya que presenta un amplio rango inusual de propiedades, desde el estado amorfo hasta el estado cristalino; estas propiedades se pueden modificar manipulando las mezclas entre los isómeros D (-) y L(+), los pesos moleculares y la copolimerización.

El ácido láctico es utilizado ampliamente en la industria alimenticia, química, farmacéutica, del plástico, textil, la agricultura, la alimentación animal, entre otros.

Las propiedades físicas y mecánicas, farmacéuticas y de reabsorción dependen de la composición del polímero, de su peso molecular y de su cristalinidad. La cristalinidad puede ajustarse desde un valor de 0% a 40% en

forma de homopolímeros lineales o ramificados, y como copolímeros al azar o de bloque.

La temperatura de procesamiento (Tg.) está entre 60 y 125°C y depende de la proporción de D o L ácido láctico en el polímero. Sin embargo, el PLA puede ser plastificado con su monómero o alternativamente con ácido láctico oligomérico y esto permite disminuir Tg.

El PLA tiene propiedades mecánicas en el mismo rango de los polímeros petroquímicos, a excepción de una baja elongación. Sin embargo, esta propiedad puede ser afinada durante la polimerización (por copolimerización) o por modificaciones post polimerización (por ejemplo, plastificantes).

El PLA puede ser tan duro como el acrílico o tan blando como el polietileno, rígido como el poliestireno o flexible como un elastómero. Además se puede formular para dar una variedad de resistencias. Las resinas de PLA pueden ser sometidas a esterilización con rayos gama y es estable cuando se expone a los rayos ultravioleta. Al PLA se le atribuyen también propiedades de interés como la suavidad, resistencia al rayado y al desgaste.

La aplicación más prometedora del PLA es en envases y embalajes para alimentos y la producción de películas para la protección de cultivos. Sin embargo, el alto crecimiento fúngico en los materiales obtenidos de bases biodegradables es un factor negativo para el uso en alimentos. Por lo tanto, los bioempaques son más convenientes para alimentos con alta respiración y de vida de almacenamiento corto como vegetales, y para el envasado de algunos productos de panadería.

En los tejidos vivos, el PLA se despolimeriza totalmente por hidrólisis química. Esta característica hace que el PLA sea ampliamente utilizado para la producción de hilo para sutura, implantes, cápsulas para la liberación lenta de fármacos, prótesis, etc.

- Polihidroxialcanoato (PHA)

Los polihidroxialcanoatos (PHA) son una familia de biopolímeros que se consideran muy interesantes en el mundo de los materiales termoplásticos y elastoméricos porque, por un lado, se obtienen a partir de materias renovables y, por otro, porque son biodegradables. Esto les hace particularmente atractivos al contribuir al desarrollo sostenible. Los microorganismos que producen este tipo de plásticos se comportan como una fábrica de reciclaje de moléculas.

Los PHA son termoplásticos y, dependiendo de su composición, dúctiles y elásticos. Varían sus propiedades de acuerdo con su composición química (homo o co-poliéster).

Son estables ante las radiaciones ultravioleta (UV), en contraste con otros bioplásticos como los ácidos polilácticos (PLA) y tienen una pequeña permeabilidad al agua. Su temperatura de fusión parcial es superior a los 180°C.

La cristalinidad puede alcanzar el 70%, aunque pueden obtenerse valores varias veces menores. La procesabilidad, resistencia al impacto y la flexibilidad mejoran con un mayor porcentaje de valerianatos (esteres del ácido pentanoico) en el material.

El PHB presenta unas propiedades similares al polipropileno (PP). Tiene buena resistencia a la humedad y funciona como barrera aromática. El PHB sintetizado desde ácido polihidroxibutírico puro es relativamente rígido y frágil, aunque también varía la elasticidad con derivados del ácido pentanoico (valerianatos).

Dado que los PHA son termoplásticos, pueden ser procesados por los equipos tradicionales. Se utilizan mayormente en películas, inyección y extrusión. Existen múltiples aplicaciones potenciales para el PHA producido por microorganismos en los ámbitos medicinales y farmacéuticos, debido a su biodegradabilidad y solubilidad en el cuerpo humano.

Las principales dificultades para su procesamiento provienen de la absorción de humedad, que requiere el secado de los pellets.

En este trabajo de investigación nos hemos centrado en los más utilizados, que son el polietileno (PE), polipropileno (PP) y el polihidroxialcanoato (PLA).

### 1.1.3 Envases activos e inteligentes

De acuerdo con la Directiva Europea 94/62/CE, se considera envase todo producto fabricado con cualquier material de cualquier naturaleza que se utilice para contener, proteger, manipular, distribuir y presentar mercancías, desde materias primas hasta artículos acabados, y desde el fabricante hasta el usuario o consumidor. Los objetos desechables con estos mismos fines se considerarán también envases.

Existen varias clasificaciones de envases, según el uso o la función que realice o el material con el que se confeccione. Según su función de barrera entre el alimento y el medio, pueden ser pasivos o activos (inteligentes o no).

Un envase puede calificarse como activo cuando desarrolla alguna función adicional a la de actuar como barrera inerte frente a las condiciones externas. Es aquel que interacciona directamente con el producto y / o con su entorno para mejorar uno o más aspectos de su calidad o seguridad. El sistema alimento-envase-entorno actúa de forma coordinada para mejorar la salubridad y la calidad del alimento envasado y aumentar su vida útil. Es toda técnica que pretende algún tipo de interacción favorable entre el envase y el producto, con el objeto de mejorar su calidad y aceptabilidad.

Los envases activos permiten aumentar la vida útil del alimento. Esto equivale a proteger contra agentes responsables de alteración, ya sea ésta física, química, enzimática o microbiológica. En el envasado tradicional se mantienen estáticos los niveles de los parámetros causantes de procesos de degradación. Sin embargo, en este tipo de envasado podemos conjugar diferentes parámetros

y variables que a su vez se pueden incrementar o disminuir. Las interacciones beneficiosas creadas entre alimento y envase pueden basarse en la regulación del contenido en gases (oxígeno, dióxido de carbono, etileno, etc), en el control de la humedad (aditivos antivaho, absorbentes, etc), en la acción de diversas enzimas (control del colesterol y la lactosa), y/o en la liberación de sustancias antimicrobianas (etanol, agentes quelantes, ácidos orgánicos, dióxido de azufre o de cloro, antibióticos, bacteriocinas, fungicidas).

Los llamados *Envases Inteligentes* se consideran como un caso específico dentro de los envases activos, y despiertan un gran interés en la industria alimentaria; la finalidad de estos envases es muy variada y ello justifica su separación con una designación especial, siendo el propio envase el que habla de su calidad o de los sucesos que han marcado su procesado, actuando como chivato del posible mal estado o degradación, así como de un mantenimiento, transporte o distribución inadecuada.

Como "envases inteligentes" se clasificarían aquellos que utilizan, bien propiedades, bien componentes del alimento o de algún material del envase como indicadores del historial y calidad del producto; se trata fundamentalmente de indicadores de tiempo-temperatura, indicadores de calidad microbiológica, indicadores de oxígeno o dióxido de carbono.

### 1.1.4 Tecnologías de Procesado de materiales plásticos en contacto con alimentos

Son diversas las metodologías empleadas en la obtención de materiales plásticos en contacto con alimentos; ello dependerá del tipo de material a obtener, forma, flexibilidad, tamaño…

Así, por ejemplo, para la obtención de bandejas monocapas de polietileno, polipropileno y PET, se suelen emplear técnicas de inyección; para el caso de fabricación de botellas de PET se utiliza la extrusión-soplado a partir de preformas; si se trata de materiales formados por complejos multicapa se

obtiene la lámina por extrusión soplado y posterior proceso de termoconformado.

Se detallan, a continuación, las técnicas más comúnmente empleadas en la actualidad:

**Inyección de plásticos**. El moldeo por inyección de plásticos es el proceso de fundir gránulos de plástico (polímeros termoestables o termoplásticos) que, cuando están lo suficientemente fundidos, se inyectan a presión en la cavidad de un molde, que rellenan y solidifican para crear el producto final

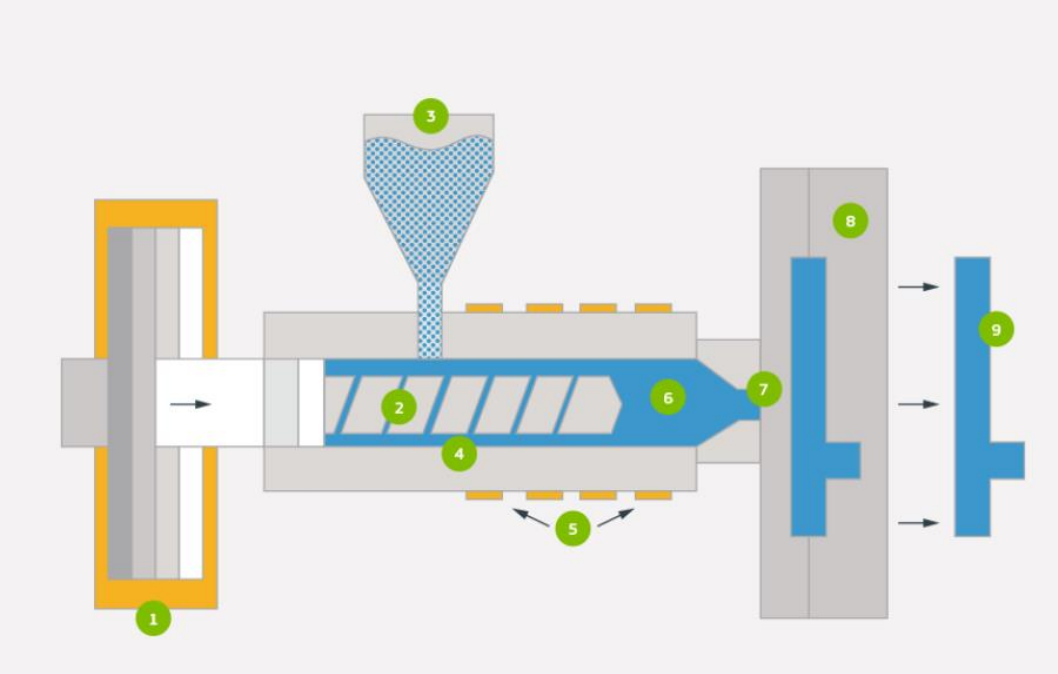



**Imagen 4_Esquema equipo inyección. Fuente: www.protolabs.es**

**Extrusión**. La extrusión consiste en hacer pasar bajo la acción de la presión un material termoplástico a través de un orificio con forma más o menos compleja y continua, de manera tal, que el material adquiera una sección transversal igual a la del orificio. En la extrusión de termoplásticos el proceso no es tan simple, ya que, durante el mismo, el polímero se funde dentro de un cilindro y posteriormente, es enfriado. Este proceso de extrusión tiene por

objetivo, usarse para la producción de perfiles, tubos, películas plásticas, hojas plásticas, etc.

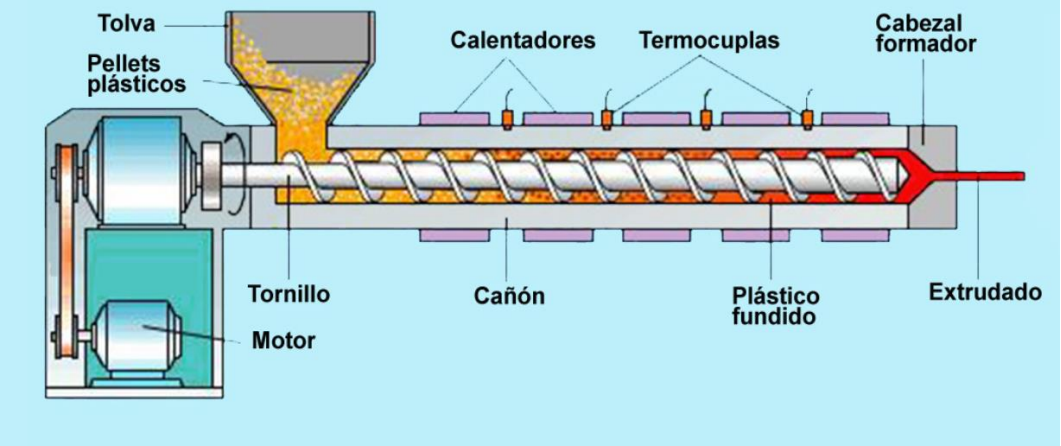



**Imagen 5_Esquema extrusor. Fuente: https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/**

**Extrusión-soplado**. El moldeo por extrusión soplado se utiliza para producir piezas huecas, como botellas y recipientes. En este proceso de fabricación, los polímeros se funden y se extruyen en un tubo hueco, conocido como parisón. ... Al soplar aire en el parisón, se forma la parte hueca. Después la pieza se enfría y finalmente se expulsa.

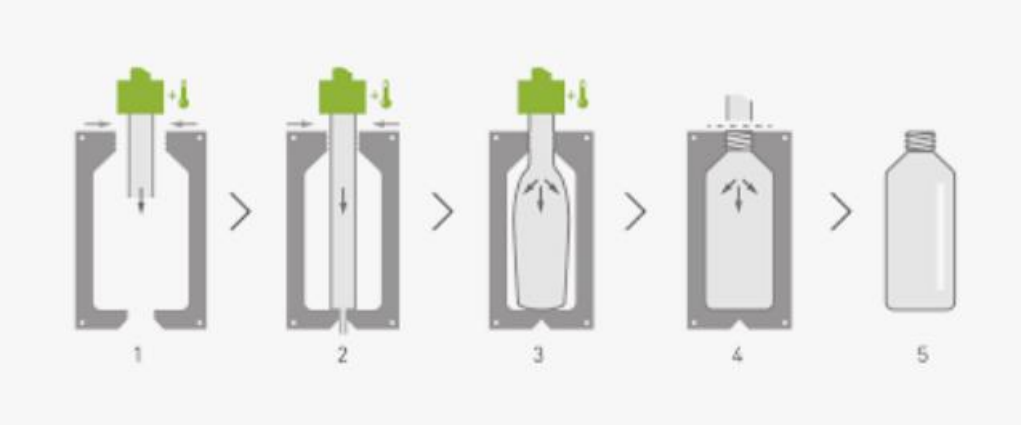



**Imagen 6_Esquema proceso de extrusión-soplado a partir de preforma. Fuente:www. biopolymer.nurel.com**

**Termoconformado**. El termoformado de plásticos es el proceso mediante el cual se da forma a una lámina plástica, mediante calor y vacío, para ello se utiliza

un molde o matriz de madera, resina ó aluminio. Es decir, la lámina plástica toma la forma del molde con la acción de presión y temperatura elevada.

### 1.1.5 Agentes con actividad antibacteriana de origen natural y sintético

***Hidroxitiroxol (antioxidante)***

El color, el olor y el sabor de los alimentos son factores decisivos que condicionan las preferencias del consumidor a la hora de adquirirlos o de comerlos. Estos tres parámetros van directamente ligados al proceso de la oxidación y, después de siglos estudiando el fenómeno, aún hoy en día el ser humano lucha para combatirlo. El proceso químico de la oxidación lipídica no se puede evitar del todo, sin embargo, mediante el uso de antioxidantes, sí se puede disminuir o ralentizar su evolución y aumentar así la vida útil de los alimentos.

Los antioxidantes son sustancias que tienen como finalidad, entre otras, prevenir la oxidación. De esta manera evitan su deterioro. En los últimos años, los antioxidantes sintéticos, frecuentemente utilizados en la industria, están siendo sustituidos por antioxidantes naturales. La principal causa es la reevaluación de las propiedades físicas y químicas de los sintéticos, ya que se sospecha de la posible toxicidad de los componentes que se forman durante su degradación.

El uso de antioxidantes naturales, que tienen la capacidad de evitar el deterioro en los alimentos, se perfila, por tanto, como un método eficaz a la hora de prevenir o disminuir los efectos de la oxidación. Parámetros como la temperatura, la velocidad de calentamiento, la humedad, el pH, la presión o la presencia de ingredientes entre otros, son los que influyen en la velocidad de la reacción de oxidación.

El hidroxitirosol, es un antioxidante presente en el aceite de oliva, eficaz para prevenir los problemas neurodegenerativos, siendo un potente protector de las células cerebrales.

Hasta ahora, la obtención de este antioxidante se realizaba a través de la síntesis en un laboratorio, pero ya se empieza a producir altas concentraciones de este antioxidante de un modo natural, siendo extraído del propio aceite de oliva.

### *Oleuropeína*

La oleuropeína es el componente fenólico (hidrosoluble) mayoritario de la pulpa de las aceitunas verdes (de la variedad *Olea Europaea* que da nombre al glicósido). También las hojas de olivo contienen oleuropeína como componente principal. Puede encontrarse en el aceite de oliva extra virgen al que le da su sabor amargo.

La oleuropeína de las aceitunas también puede tener ciertas propiedades antibacterianas. Cuando las aceitunas crudas se meten en salmuera para conservarlas, la oleuropeína se convierte en otra sustancia química llamada ácido elenólico. In vitro, el ácido elenólico tiene actividad antibacteriana contra varias especies, como *Staphylococcus aureus* y *Bacillus subtilis*.

El Tirosol e Hidroxitirosol son derivados de la Oleuropeína.

### *Resveratrol*

El resveratrol es una fitoalexina (molécula implicada en la reacción de la defensa de la planta) presente en las uvas y en productos derivados como vino, mosto, etc., y en otros alimentos como las ostras, el maní (cacahuete) y las nueces. El resveratrol también se produce por síntesis química.

El resveratrol, un polifenol, se encuentra en diferentes vegetales como las nueces y las uvas, en concreto en el hollejo y las pepitas, y pasa a los mostos y vinos durante el proceso de fermentación. Generalmente sus concentraciones son más elevadas en los vinos tintos que en los blancos. Es uno de los

componentes del vino tinto que más interés ha despertado en la comunidad científica. Ahora, diversos estudios revelan sus efectos en la salud entre los que se destacan su acción antiinflamatoria, antioxidante e, incluso, sus efectos sobre la aparición de células tumorales y la progresión de tumores. Los extractos de vid ricos en resveratrol muestran actividad antimicrobiana frente a bacterias patógenas o alterantes de alimentos como *Bacillus cereus* y *Listeria monocytogenes*.

### *Óxido de zinc*

El óxido de zinc (ZnO) es una sustancia utilizada habitualmente en la producción de diversos materiales y productos, entre ellos el desarrollo de antibacterianos.

Las partículas nanométricas de ZnO más diminutas son las más eficaces como antibacterianos, sin embargo, su desventaja es la toxicidad: no sólo penetran fácilmente en las células y generan especies de oxígeno reactivo (EOR), sino que también desprenden iones tóxicos de zinc (Zn2+).

Investigadores del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) han conseguido obtener microestructuras de óxido de zinc con una alta actividad antimicrobiana, respecto a las nanopartículas comerciales, y que presentan muy poca toxicidad ya que generan niveles bajos de especies de oxígeno reactivo (EOR), y desprenden hasta 8 veces menos de iónes tóxicos de zinc (Zn2+) que los productos comerciales. Además, al no producir EORs, el nuevo material no genera fotodegradación (cambios químicos resultantes de la absorción de luz que reduzcan sus propiedades útiles).

El método para obtener las micropartículas es un proceso sencillo y rentable, en solución acuosa, que incluye también un tratamiento de recocido para mejorar la cristalinidad de la estructura, obteniéndose un tamaño de los cristales de 40-70 nanómetros. Son estructuras en el que las partículas están unidas por su base, con apariencia parecida a una flor, constituidas por plaquetas que se

apilan en contacto directo entre sí con forma cónica. Se trata de estructuras estables, de manipulación segura.

De este proceso se obtiene un polvo de óxido de zinc blanco, con diversas aplicaciones potenciales para la eliminación de microorganismos no deseados y la inhibición del crecimiento de éstos. Dada la baja cantidad de iones tóxicos que libera, el material puede considerarse respetuoso con el medioambiente.

Su efecto biocida en contacto con microorganismos se ha demostrado en laboratorio, obteniendo una reducción del 99,98% de la bacteria *E. coli* y también una actividad antifúngica muy eficaz y de amplio espectro, en dosis tan bajas como 3 ppm (partículas por millón).

### 1.1.6 Legislación aplicable. Reglamento UE 10/2011 sobre materiales plásticos en contacto con alimentos

Existe una legislación en el ámbito de seguridad alimentaria a nivel europeo, bastante restrictiva.

La EFSA "European Food Safety Authority", es una agencia europea financiada por la Unión Europea que opera con independencia de las instituciones legislativas y ejecutivas europeas (Comisión, Consejo y Parlamento) y de los Estados miembros de la Unión.

Se constituyó en enero de 2002, tras una serie de crisis alimentarias a finales la década de 1990, como fuente de asesoramiento científico y comunicación sobre los riesgos asociados a la cadena alimentaria. La Autoridad se constituyó jurídicamente en la UE en virtud de la legislación alimentaria general: el Reglamento (CE) n° 178/2002.

La legislación alimentaria general creó un sistema europeo de seguridad alimentaria en el que se separan la evaluación del riesgo (ciencia) y la gestión de riesgos (política). La EFSA es responsable de la primera. También tiene la obligación de comunicar sus conclusiones científicas al público.

Se detalla, a continuación, la legislación que es de aplicación a nivel europeo en general a los materiales en contacto con alimentos.

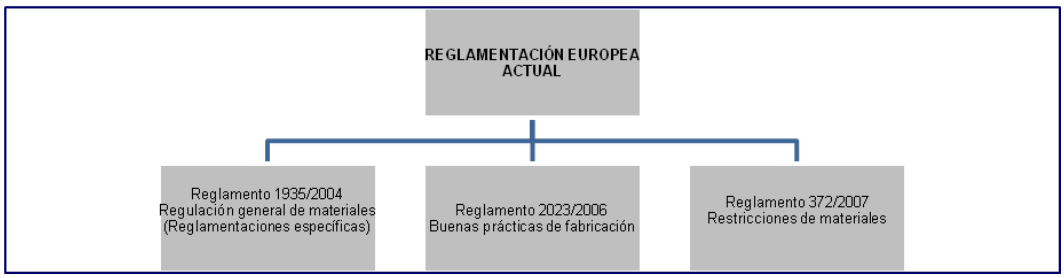



**Imagen 7_Reglamentación europea actual en ámbito alimentario.**

### *Reglamento UE 1935/2004*

Su finalidad es garantizar el funcionamiento efectivo del mercado interior en relación con la comercialización en la Comunidad de los materiales y objetos destinados a entrar en contacto directo o indirecto con alimentos, proporcionando al mismo tiempo, la base para garantizar un elevado nivel de protección de la salud humana y de los intereses de los consumidores

Todos los materiales y objetos, incluidos los materiales y objetos activos e inteligentes, habrán de estar fabricados de conformidad con las buenas prácticas de fabricación para que, en las condiciones normales no transfieran sus componentes a los alimentos en cantidades que puedan:

-representar un peligro para la salud humana
- generar una modificación inaceptable de la composición de los alimentos
- provocar una alteración de las características organolépticas

*ANEXO I: lista de grupos de materiales y objetos para los que pueden establecerse medidas específicas*

1. Materiales y objetos activos e inteligentes
2. Adhesivos
3. Cerámica
4. Corcho
5. Caucho
6. Vidrio
7. Resinas de intercambio iónico
8. Metales y aleaciones
9. Papel y cartón
10. Plásticos
11. Tintas de imprenta
12. Celulosa regenerada
13. Siliconas
14. Productos textiles
15. Barnices y revestimientos
16. Ceras
17. Madera

### *Real Decreto 847/2011*

Se trata de una disposición nacional específica.

Ámbito de aplicación:

- Adhesivos
- Elastómeros y cauchos naturales y sintéticos
- Resinas de intercambio iónico
- Siliconas
- Barnices y recubrimientos
- Ceras

No se aplicará a:

- Materiales y objetos plásticos
- Películas de celulosa regenerada

Establece condiciones de identidad y pureza que deben cumplir las materias colorantes para su uso en los materiales poliméricos en contacto con los alimentos.
También a nivel Europeo AP (89)1.

### *Reglamento UE 2023/2006*

Establece las normas sobre buenas prácticas de fabricación para los grupos de materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos (en lo sucesivo ,los «materiales y objetos») que figuran en el anexo I del Reglamento (CE) nº 1935/2004 y las combinaciones de esos materiales y objetos o materiales y objetos reciclados que se utilicen en tales materiales y objetos.
Se aplicará a todos los sectores y todas las etapas de fabricación, procesamiento y distribución de los materiales y objetos, hasta la producción de sustancias primas, ésta no inclusive.

### *Reglamento (CE) n° 450/2009 sobre materiales y objetos activos e inteligentes destinados a entrar en contacto con alimentos*

Este Reglamento tiene por objetivo establecer normas específicas relativas a los materiales y objetos activos* e inteligentes* que complementen a aquellas establecidas por el Reglamento (CE) n.º 1935/2004, el reglamento general sobre materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos.

Establece requisitos específicos para la comercialización de estos materiales y objetos y define el procedimiento para su autorización a nivel de la UE

El Reglamento se aplica a los materiales y objetos activos o inteligentes destinados a entrar en contacto con alimentos que se introduzcan en el mercado de la UE.

Los materiales y objetos activos e inteligentes:

- deberán ser adecuados y eficaces para el uso previsto;
- no deberán liberar en los alimentos ningún componente* en una cantidad susceptible de representar un riesgo para la salud humana o de conllevar una modificación inaceptable de la composición, el sabor o el olor de los alimentos;
- no deberán inducir a error a los consumidores mediante su etiquetado, presentación o la publicidad asociada.

Estos requisitos específicos no obstan a las normas de la UE o nacionales aplicables a los materiales y objetos a los que se añaden o incorporan componentes activos o inteligentes. Estos materiales pueden estar sujetos a otra legislación específica, como el Reglamento (UE) n.º 10/2011 sobre materiales y objetos plásticos en contacto con alimentos.

Una vez que el Reglamento entre plenamente en vigor, únicamente las sustancias incluidas en la lista de sustancias autorizadas de la Unión podrán utilizarse en componentes de los materiales y objetos activos e inteligentes. Este entrará plenamente en vigor después de que la Comisión Europea publique una lista de sustancias que puedan utilizarse en la fabricación de componentes activos e inteligentes.

Las sustancias que figuran a continuación podrán utilizarse en componentes de materiales y objetos activos e inteligentes sin que se incluyan en la lista:

- sustancias activas liberadas, añadidas o incorporadas mediante técnicas tales como implantación o inmovilización, que deberán

utilizarse cumpliendo plenamente las disposiciones de la UE y nacionales pertinentes aplicables (por ejemplo, la legislación sobre aditivos alimentarios y sobre enzimas alimentarias);

- sustancias empleadas en componentes que no estén en contacto directo con el alimento ni con su entorno, y estén separadas del alimento por una barrera funcional; y siempre y cuando no se trate de sustancias clasificadas como mutagénicas, carcinógenas o tóxicas para la reproducción ni de sustancias diseñadas intencionadamente con tamaño de partícula, que presenten propiedades funcionales físicas y químicas muy diferentes de las de sustancias de tamaño mayor.

Solicitudes de autorización de sustancias que constituyen el componente de materiales y objetos activos e inteligentes

Las solicitudes de autorización de sustancias constituyentes de materiales y objetos activos e inteligentes se presentarán ante la autoridad competente de un país de la UE acompañadas de un expediente técnico que contenga la información que se indica en la guía para la evaluación de su seguridad preparada por la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA).

El país de la UE remite la solicitud a la EFSA, encargada de evaluar si la sustancia reúne los requisitos anteriormente mencionados.

Lista de sustancias autorizadas de la Unión

Únicamente figurarán en la lista de la Unión las sustancias constituyentes de materiales y objetos activos e inteligentes que cumplan los requisitos aplicables a dichos productos (ver más arriba).

La Comisión deberá adoptar esta lista de la Unión una vez que la EFSA haya emitido su dictamen con respecto a todas las sustancias para las que se haya presentado una solicitud válida de autorización de introducción en el mercado.

La lista de la Unión especifica:

la identidad de la sustancia o sustancias;

la función de la sustancia o sustancias;

el número de referencia;

si es preciso, las condiciones de uso de la sustancia o sustancias, o del componente.

Etiquetado

Los materiales y objetos activos e inteligentes:

que estén en contacto con alimentos deberán etiquetarse adecuadamente para que el consumidor pueda identificar las partes no comestibles. En este caso, deberán añadirse las palabras «NO INGERIR» al etiquetado así como (siempre que sea posible) el símbolo que se reproduce en el anexo I;

deberán etiquetarse de manera que quede claro que son activos y/o inteligentes.

Las sustancias activas liberadas se consideran ingredientes y deben etiquetarse de conformidad con el Reglamento (UE) n.º 1169/2011 sobre el etiquetado de productos alimenticios.

Envasado

Cabe también observar que el Reglamento (CE) n.º 1935/2004 sobre el envasado seguro de alimentos contiene algunas normas directamente aplicables a los materiales activos e inteligentes, incluidas definiciones y requisitos de etiquetado. Autoriza el uso de envases activos e inteligentes, que pueden prolongar el tiempo de conservación de los alimentos y que informan de su frescura, siempre que el envasado no afecte negativamente a su composición.

Declaración de conformidad

En las fases de comercialización distintas del punto de venta al consumidor final, las empresas deben emitir una declaración escrita de conformidad que

contenga la información establecida en el anexo II del Reglamento, independientemente de que los materiales y objetos activos e inteligentes estén o no en contacto con alimentos.

Esta declaración también debe emitirse para los componentes destinados a la fabricación de esos materiales y objetos o para las sustancias destinadas a la fabricación de estos componentes.

### *REGLAMENTO EUROPEO UE 10/2011 sobre materiales plásticos en contacto con alimentos*

Es el Reglamento europeo que establece las directrices sobre los materiales plásticos en contacto con alimentos.

Constituye una medida específica a los efectos del artículo 5, apartado 1, del Reglamento (CE) n º1935/2004.

Establece requisitos específicos para la fabricación y comercialización de materiales y objetos plásticos:

a) destinados a entrar en contacto con alimentos;

b) ya en contacto con alimentos, o

c) que es razonable suponer que entren en contacto con alimentos.

Se aplicará a los materiales y objetos de las siguientes categorías que se introduzcan en el mercado de la UE:

a) materiales y objetos y sus partes que consten exclusivamente de materias plásticas;

b) materiales y objetos plásticos multicapa unidos por adhesivos o por otros medios;

c) materiales y objetos contemplados en las letras a) o b) que estén impresos o recubiertos por un revestimiento;

d) capas plásticas o revestimientos plásticos que formen juntas de tapas y cierres y que, junto con estas tapas y cierres, constituyan un juego de dos o más capas de materiales de distintos tipos;

e) capas plásticas en materiales y objetos compuestos multicapa.

No se aplicará a los siguientes materiales y objetos que se introduzcan en el mercado de la UE, y que quedarán cubiertos por otras medidas específicas:

a) resinas de intercambio iónico;

b) caucho;

c) siliconas.

Se aplicará, sin perjuicio de las disposiciones de la UE o nacionales aplicables a las tintas de imprenta, los adhesivos o los revestimientos.

Los materiales y objetos plásticos solo podrán ser introducidos en el mercado si:

a) cumplen los requisitos pertinentes establecidos en el artículo 3 del Reglamento (CE) n º1935/2004 para su uso previsto y previsible;

b) cumplen los requisitos de etiquetado establecidos en el artículo 15 del Reglamento (CE) n º1935/2004;

c) cumplen los requisitos de trazabilidad establecidos en el artículo 17 del Reglamento (CE) n º1935/2004;

d) han sido fabricados con arreglo a buenas prácticas de fabricación según lo establecido en el Reglamento (CE) n º2023/2006 de la Comisión, y

e) cumplen los requisitos de composición y declaración que se establecen en los capítulos II (requisitos de composición), III (Disposiciones específicas para determinados materiales y objetos) y IV (Declaración de conformidad y documentación).

### 1.1.7 Tendencias actuales y hábitos de consumo

El ritmo de vida actual y la preocupación por alimentarnos de forma sana, han influido en los últimos años de forma directa en nuestros hábitos alimentarios y en el tiempo que se dedica en los hogares a cocinar.

La evolución de los hábitos se ve reflejada también en los envases, los cuales ya no son meros continentes de alimentos, sino elementos activos en la conservación o el marketing. Para ello, se desarrollan continuos estudios y diseños con el fin de mantener los alimentos frescos durante más tiempo y a su vez resultar atractivos.

La búsqueda de envases que permitan ofertar productos higiénicamente frescos ha llevado a la diversificación de los métodos de envasado, los materiales y los tipos de tratamientos de conservación. A esto se le une el interés de los consumidores por la seguridad alimentaria, lo que ha hecho que, en el momento actual, este tema sea centro de atención de todos los agentes que intervienen en la industria alimentaria.

En los países desarrollados se demandan productos más naturales, lo más semejantes posibles desde el punto de vista organoléptico y nutritivo a los productos frescos, sin que hayan sufrido un proceso severo y que, a la vez, sean seguros desde el punto de vista higiénico y que posean una vida útil más larga, cualidad que por otra parte resulta ser la preocupación de la mayor parte de los productores, pues de ella depende una eficaz distribución de sus productos.

Actualmente, son numerosas las exigencias que ha de cumplir un envase alimentario:

- Bajo coste
- Innovador
- Que cumpla con las expectativas del consumidor
- Que pueda conseguir la forma deseada

- Que presente un diseño que sea fácilmente fabricable
- Presente una compatibilidad entre el alimento y el envase
- Facilidad de procesado
- Cumpla con los requisitos legales
- Cumpla con los requisitos medioambientales
- Facilidad de uso y manipulación
- Facilidad de cubicaje
- Facilidad del transporte
- Posibilidad de reutilización
- Apto para impresión ó etiquetado
- Facilidad de cierre
- …

### 1.1.8 Reciclabilidad

Es el principal problema al que se enfrenta el sector del envasado en este siglo.

Para adaptar el envase al alimento que se desea contener en él, se han desarrollado materiales "a la carta", es decir, en la mayoría de las ocasiones, complejos multicapa que han conseguido alargar la vida útil considerablemente en el tiempo, mejorar su apariencia, facilitar su transporte, su preparación y consumo…

Este hecho es muy satisfactorio desde punto de vista de la Seguridad Alimentaria y del consumidor, pero no lo es para la gestión de los residuos que genera.

A día de hoy, es muy difícil reciclar complejos plásticos multicapa, debido a que es muy difícil separar, para su posterior gestión y reutilización, cada una de las capas que lo componen. Por suerte, no lo es así para el reciclaje de monocapas tales como materiales de polipropileno, polietilentereftalato (PET), polietileno, ácido poliláctico (PLA), etc.

Es por ello que, actualmente se intenta buscar el equilibrio entre mejora de prestaciones y posibilidad de reutilización y reciclabilidad, intentando reducir al mínimo imprescindible el número de capas de diferentes materiales en el envase, innovando por ejemplo en su diseño, con el fin de poder separar fácilmente el consumidor dichas capas y favoreciendo su correcto deshecho, …

En la actualidad, existen numerosos proyectos de investigación centrados en esta temática, intentando mejorar procesos de reciclaje, incorporando materiales como el papel y cartón formando una capa estructural junto al material plástico….

### 1.1.9. Proyecto Envactiplás

Este proyecto, llevado a cabo en la Fundación Andaltec I+D+i, y en el que se enmarca la presente tesis doctoral, pretende desarrollar envases activos capaces de alargar la vida útil de pescado fresco. Este desarrollo implica definir las sustancias antibacterianas con mayor actividad frente a pescado, así como determinar la forma de aplicación en el envase más apta para conseguir una mejorar conservación del alimento fresco.

La contaminación y alteración del pescado pueden significar riesgo para la salud. El crecimiento de microorganismos alterantes disminuye la calidad del producto, y le confiere sabores y olores desagradables acortando su vida útil. Una elevada carga microbiana puede originar elevados niveles de aminas vasopresoras en el producto final. El pescado también puede portar microrganismos patógenos, procedentes de las descargas de aguas residuales en zonas costeras o de altos niveles de contaminación en las piscifactorías, y también por contaminación cruzada durante su procesado. Muchos microorganismos patógenos o alterantes sobreviven bien e incluso pueden crecer en el pescado durante la cadena de frío.

El desarrollo del proyecto Envactiplas pretende mejorar las propiedades de conservación de productos frescos como la lubina y la dorada. Para ello,

inicialmente se plantea, por un lado, el uso de compuestos con actividad antibacteriana de origen natural (extraídos de la poda del olivo), y por otro lado el empleo de residuos agrícolas derivados del olivar (el hueso de aceituna) que permitan obtener composites poliméricos capaces de mejorar las propiedades barrera o mecánicas de los envases.

La ejecución del proyecto involucra el análisis de diversos agentes con actividad antioxidante y antibacteriana, así como diversas matrices poliméricas, de modo que se pueda obtener un conjunto de envases activos con diferentes propiedades que les permitan ser empleados en diversos sectores en función de las especificaciones técnicas que se requieran. Además, es importante destacar que el desarrollo de estos materiales requiere de la optimización de diversas técnicas de procesado de materiales plásticos, de modo que los agentes activos mantengan sus propiedades, una vez sean incorporados en las matrices poliméricas, y sean capaces de transferir su actividad al material polimérico en contacto con el alimento.

En resumen, la ejecución del proyecto pretende desarrollar y poner en el mercado una serie de envases activos capaces de mejorar el ciclo de vida de pescados como la dorada y la lubina. Adicionalmente la ejecución del proyecto permitirá el desarrollo de un nuevo proceso productivo sostenible capaz de proporcionar valor añadido a residuos procedentes del olivar, impulsando de este modo la industria y economía andaluza.

***Objetivos:***

El objetivo principal del proyecto Envactiplás es la obtención de aditivos de origen natural (antimicrobianos, antioxidantes y materias primas como hueso de aceituna) y su aplicación en envases de productos frescos envasados reales.

***Objetivos parciales:***

- Determinación de propiedades antimicrobianas de los aditivos de origen natural en 3 soportes plásticos: film, lámina para termoconformar y almohadillas

absorbentes. Estos soportes son los más usados en el envasado de productos frescos, carnes y pescados.

- Validación de la no contaminación del alimento que intenta proteger por los aditivos antimicrobiano y/o antibacteriano utilizados, es decir, tener en cuenta los ensayos o normativas que aplica a cada caso.

- Definición de la metodología de aplicación de los antimicrobianos y antibacterianos. La forma de aplicación de estos productos tiene que ser industrializable (por ejemplo: spray).

- Realización de pruebas industriales de conservación de alimentos sobre envases reales. Los envases con los que vamos a validar la aplicación de los antioxidantes y antimicrobianos son aquellos en los que Ctaqua y las industrias pesqueras de la zona envasan el pescado (lubina y dorada).

Por todo lo indicado, es de interés destacar las ventajas que, de este proyecto se obtienen. Conviene destacar las siguientes:

- Obtención de nuevos envases activos.
- Conseguir una mejor conservación del alimento, lo cual conlleva mayor seguridad alimentaria.
- Satisfacción del consumidor.
- Alargamiento de la vida útil del producto en el mercado.
- Mejorar la seguridad del producto, disminuyendo la transmisión de patógenos.
- Mayor competitividad del producto.
- Utilización de recursos renovables naturales, al contrario que los antioxidantes y antimicrobianos de origen sintético.

- Aprovechamiento de los residuos agrícolas derivados de la industria olivarera; en la producción de aceite de oliva, al separar la pulpa del hueso, éste último se obtiene como deshecho y es aprovechado en muy poca proporción. Con la inserción de éste en el plástico, pretendemos conseguir la utilización de dichos residuos que son naturales y, con ello, rebajaremos simultáneamente la cantidad necesaria de materiales derivados del petróleo a la hora de fabricar un envase plástico.

- Abaratamiento del coste de producción del envase, aumentando así su viabilidad económica.

- El principal riesgo tecnológico asociado al proyecto es la posible dificultad de comercializar los nuevos productos generados, por cierta desconfianza de las empresas y de los consumidores, debido a que su empleo no está muy extendido, o también porque resulte caro económicamente.

- Para evitar este riesgo es necesario tener en cuenta la forma de introducir los productos en el mercado utilizando estrategias de comercialización basadas en la diferenciación, aumento de prestaciones y ecología.

***Formación y difusión de los resultados del proyecto***

Las tareas de difusión se han centrado en tres aspectos:

- Difusión en ferias de carácter técnico-industrial. Se ha asistido a:
    - Feria Made From Plastic, 21 – 22 de octubre de 2015. Se ha llevado a cabo una exposición oral del proyecto. http://www.andaltec.org/exitosa-participacion-de-andaltec-en-made-from-plastic-valencia/
    - MeetingPack. 25 y 26 de febrero de 2015, Cámara de Comercio en el Parque Tecnológico de Valencia
    - Hispack 2015. 21 al 24 de abril de 2015, Fira Barcelona

- Difusión en congresos de carácter científico-técnico. Se ha asistido a:

    - Congreso. *Innovations in Food Packaging, Shelf Life and Food Safety*, 15-17 de septiembre de 2015, Munich (Germany). Poster. **Autores**: B. Soriano Cuadrado, R. Pérez Pulido, D. Aguilera, M. J. Grande, R. Lucas López, A. Gálvez. **Título**: *Stability of food packaging materials to treatments by high hydrostatic pressure.*

    - Congreso. P. Martínez Viedma, Mª C. López Aguayo, B. Soriano Cuadrado, Mª J. Grande Burgos, R. Pérez Pulido, H. Abriouel, A. Gálvez, R. Lucas López (2015). Inhibition of foodborne pathogens by plastic films activated with natural antimicrobials. International Conference Innovations in Food Packaging Shelf Life and Food Safety. Munich (Germany).

    - Artículo. B. Soriano Cuadrado, P. Martínez Viedma, M.C. López Aguayo, I. Ortega Blazquez, M. J. Grande Burgos, R. Pérez Pulido, A. Gálvez, R. Lucas López. (2016). Effect of Activated Plastic Films on Inactivation of Foodborne Pathogens. **Coatings 6**(3), 28-35 doi:10.3390/coatings6030028.

    - Artículo. Pilar Martínez Viedma, Maria José Grande Burgos, Rubén Pérez Pulido, Belén Soriano, Antonio Gálvez, Rosario Lucas. (2016) Inhibition of *Salmonella enterica* and *Listeria monocytogenes* in Tofu by Activated Plastic Films. International Journal of Research Studies in Microbiology and Biotechnology 2, 25-29.

- Redes sociales y revistas divulgativas. Son destacables:

    - Europa press. http://www.europapress.es/andalucia/sostenible-00672/noticia-jaen-sostenible-andaltec-pone-marcha-proyecto-id-alargar-vida-util-alimentos-20140722172827.html

- Mundoplast. http://www.mundoplast.com/noticia/proyecto-envactiplas-andaltec/76366
- Interempresas. http://www.interempresas.net/Plastico/Articulos/159223-Andaltec-desarrolla-barnices-activos-para-envases-que-aumentan-vida-util-de-alimentos.html
- Web CTAQUA. http://ctaqua.es/160715-envactiplas-envases-activos-acuicultura-ctaqua.aspx#.V-vIG_mLTIV
- Información del envase y embalaje. http://ide-e.com/wp/tag/envactiplas/
- EFEAgro. http://www.efeagro.com/noticia/disenan-barniz-alarga-la-vida-util-los-alimentos/
- 20minutos. http://www.20minutos.es/noticia/2787205/0/andaltec-desarrolla-linea-barnices-activos-para-envases-que-alargan-vida-util-alimentos/

- Jornadas internas de Andaltec de difusión de proyectos I+D+i. Se han realizado diversas jornadas de divulgación de proyectos de I+D interdepartamentales en Andaltec donde se ha explicado el desarrollo del proyecto, las expectativas y las posibles aplicaciones futuras.

Las tareas de formación se han centrado en la realización de dos cursos de interés para la ejecución de las tareas del proyecto.

- Curso. "*Operaciones de Transformación de Polímeros Termoplásticos*"
- Máster. "*Máster europeo de técnico de laboratorio alimentario*"

***Transferencia tecnológica de la Universidad/Organismos de I+D+I a EMPRESA.***

Los resultados obtenidos no han permitido solicitar una patente de los materiales desarrollados, sin embargo, el trabajo de I+D llevado a cabo entre los distintos organismos ha permitido participar conjuntamente en diversos congresos de ámbito internacional, así como, publicar artículos en revistas internacionales de carácter científico-técnico.

### 1.1.10 Metodologías de ensayo del proyecto Envactiplas

#### *1.1.10.1 Ensayo tracción*

El ensayo de tracción consiste en aplicar una carga uniaxial sobre una probeta previamente preparada del plástico a caracterizar, de manera que ésta se aplica de forma homogénea a toda la sección de la probeta, en general hasta la rotura de la misma.

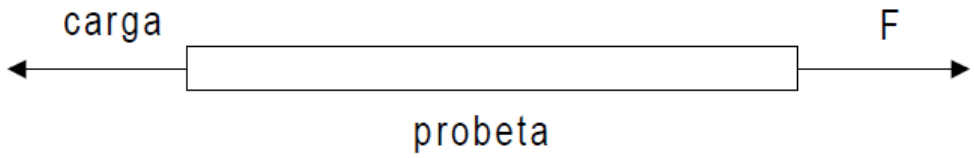



**Imagen 8_Esfuerzo de tracción.**

El resultado del ensayo es una curva esfuerzo-deformación característica del material ensayado, de la que se obtiene la información deseada del material plástico a través de los diferentes parámetros del ensayo.

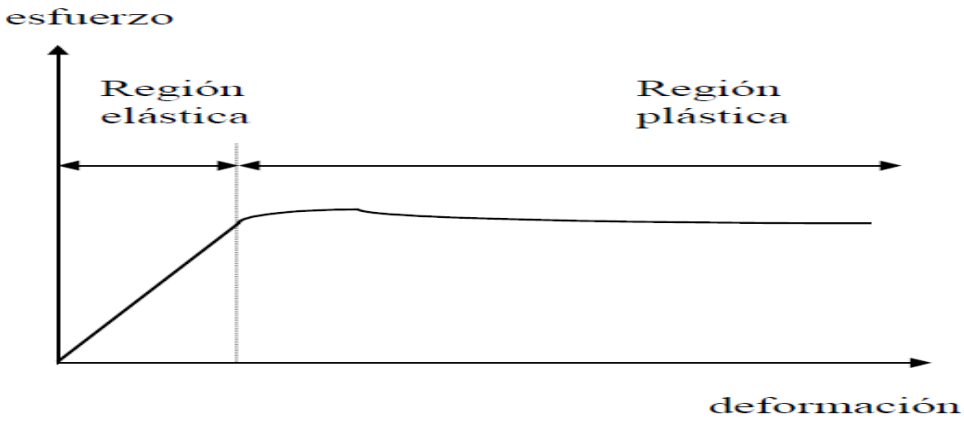



**Imagen 9_Curva esfuerzo-deformación.**

La curva esfuerzo-deformación muestra el comportamiento elástico y plástico del material y permite determinar los parámetros elásticos y plásticos característicos del mismo

| PARAMETRO | NOTACION |
|---|---|
| Tensión o esfuerzo | $\sigma$ |
| Módulo de elasticidad | E |
| Límite elástico | $\sigma_e$ |
| Resistencia a la tracción | $\sigma_M$ |
| Alargamiento | $\varepsilon$ |
| Resistencia de tracción a la rotura | $\sigma_R$ |

**Tabla 1_Parámetros ensayos de tracción.**

Estos parámetros obtenidos en el ensayo de tracción, proporcionan una información de gran utilidad referida a la resistencia mecánica y al alargamiento o deformabilidad de los materiales plásticos, necesaria tanto en el control de calidad de la fabricación, como en la determinación de las especificaciones técnicas del producto y en el cálculo de piezas fabricadas con estos materiales sometidas a esfuerzos en servicio.

El ensayo de tracción se realiza a plásticos termoplásticos, termoestables, plásticos reforzados con fibras (materiales compuestos de matriz orgánica).

La probeta es una de las partes esenciales del ensayo, por lo que su preparación y adecuada toma de muestra, será determinante en los resultados obtenidos. Estas se pueden preparar de maneras muy diversas, directamente por inyección obteniendo la geometría y dimensiones adecuadas, por prensado y mecanizado posterior hasta las dimensiones y forma de la misma, por troquelado etc.

Las dimensiones y geometría de las probetas responden, en general, a las formas que se presentan en la figura:

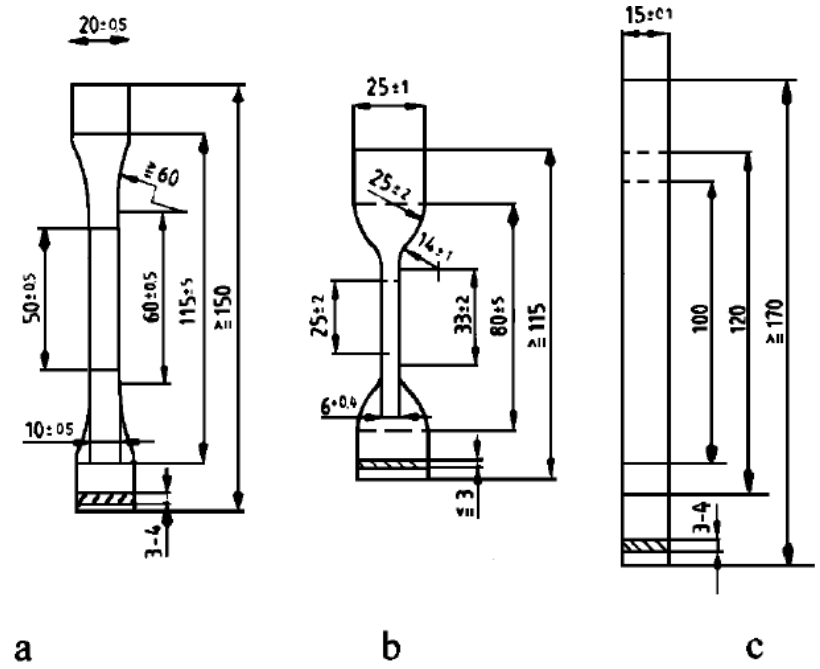



**Imagen 10_Probetas empleadas en materiales plásticos.**

La probeta (a), se utiliza tanto para termoplásticos como para termoestables, siendo la (b) utilizada en aquellos plásticos con una gran deformabilidad como el PVC plastificado, elastómeros, etc. La probeta (c), se obtiene generalmente a partir de planchas o láminas.

Cuando la probeta se obtiene a partir de masas de moldeo, el espesor será aproximadamente de 3 a 4 mm, mientras que si proceden de láminas o planchas tendrán como máximo 10 mm, tomando probetas en sentido longitudinal y transversal. Deben tomarse muestras exentas de defectos, y cuando sea

necesario un mecanizado para su elaboración, éste será en la dirección longitudinal.

Es frecuente preparar al menos 5 probetas del mismo material para el ensayo, aunque en casos de materiales anisótropos se preparan 5 probetas en cada una de las direcciones. Es conveniente mantener las probetas en condiciones ambientales estables según la especificación de la norma seguida en el ensayo.

El ensayo de tracción se materializa mediante máquinas de ensayos específicamente preparadas, que en general no difieren de las utilizadas para otros materiales, salvo en la longitud de la carrera de la mordaza móvil que es mayor, por la gran deformabilidad o plasticidad de estos materiales y las cargas aplicadas que, en general, son menores que en materiales metálicos, por ejemplo.

Estas máquinas se componen de un dinamómetro con velocidad regulable, donde mediante un juego de mordazas se coloca la probeta a ensayar. Le acompaña un sistema de registro gráfico donde se recoge la curva esfuerzo-deformación característica del material. Así mismo, para medir los alargamientos que se van produciendo con precisión, como efecto de la carga aplicada, estas máquinas disponen de sistemas electrónicos. Hoy en día, la mayoría de estas máquinas se acompañan de un ordenador con su correspondiente software que permite introducir los datos iniciales del ensayo y calcular los diversos parámetros del mismo.

Cuando los plásticos ensayados presentan un estiramiento excesivo, como el caso de termoplásticos biorientados o láminas blandas, es suficiente con determinar la variación de la distancia entre dos puntos de la probeta para calcular el alargamiento del material.

La determinación de la sección de la probeta Ao debe realizarse midiendo en cinco puntos dentro de la longitud considerada Lo, mediante un instrumento

adecuado y la diferencia no debe ser mayor de 0,1 mm. El espesor de la probeta debe medirse con una precisión de 0,01 mm y la anchura con 0,05 mm.

Una vez preparada y medida la probeta, se coloca en las pinzas o cuñas de las mordazas de la máquina comenzando el estiramiento, con velocidades iniciales bajas. Las velocidades de estiramiento dependen del tipo de plástico a ensayar y de las normas utilizadas, siendo entre otras, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, mm/min.

Es necesario tener en cuenta que, al variar la longitud de una probeta estamos variando la velocidad de estiramiento. Así mismo, la mejor manera de conocer el comportamiento del plástico es realizando diferentes ensayos en condiciones diversas de velocidad, temperatura, preparación previa, etc.

La curva esfuerzo-deformación obtenida requiere de la evaluación bien mediante cálculos manuales o apoyados en el software de un ordenador. La imagen 11 muestra diferentes curvas características de tipos de plásticos con propiedades mecánicas distintas.

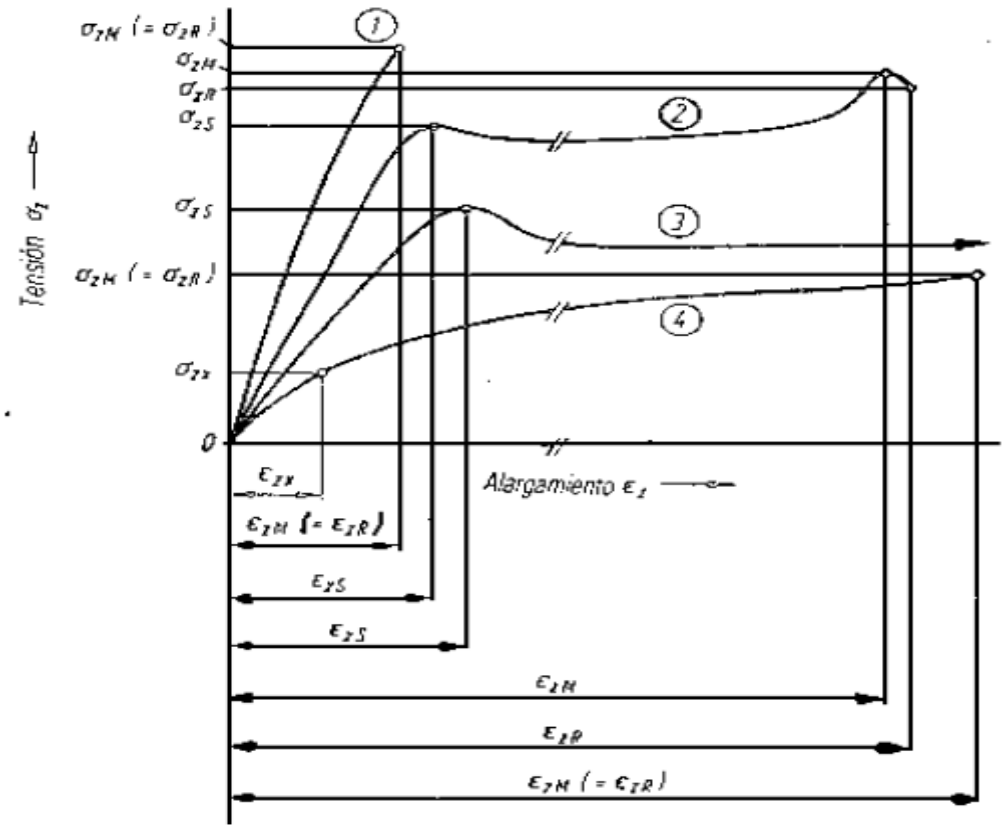



**Imagen 11_Curvas esfuerzo-deformación de tracción.**

La curva 1, corresponde a un plástico rígido y quebradizo, con una resistencia a la tracción relativamente grande. La curva 2, corresponde a un plástico que posee una buena deformabilidad, aun manteniendo una cierta rigidez caracterizada por la pendiente de la curva en la región elástica del material y con una resistencia a la tracción inferior a la anterior, con una cierta disminución de la sección de rotura indicada por la disminución de la tensión en la rotura. La curva 3, muestra un plástico muy estirable con una gran región plástica y un módulo de elasticidad o rigidez menor. Por último, la curva 4, presenta el comportamiento de un plástico con plastificantes, caracterizándose por la ausencia de región elástica y gran plasticidad.

De estas curvas se obtienen todos los parámetros anteriormente citados, y otros como el coeficiente de Poison o coeficiente de contracción transversal, generalmente expresados en N/mm2 o MPa y en % cuando se trata de alargamientos o reducciones de sección.

En general y según el tipo de plástico a ensayar, se determinan unos u otros parámetros. Así, cuando se trata de plásticos frágiles o quebradizos, es suficiente determinar la resistencia a la tracción σM, dada por el valor máximo de la curva y el alargamiento para dicha carga εM, ya que la resistencia a la rotura coincide generalmente con la resistencia máxima o de tracción.

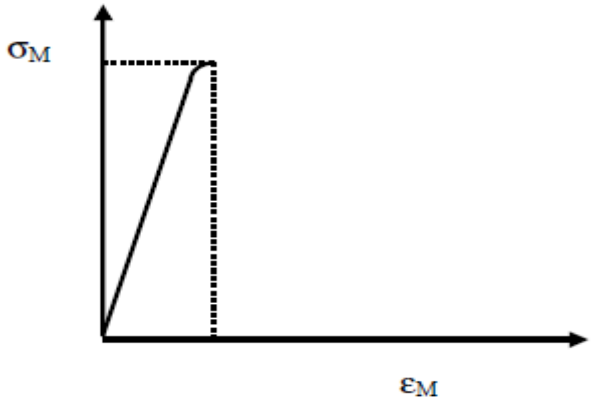



**Imagen 12_Curva esfuerzo-deformación de un plástico rígido.**

En los plásticos más deformables es necesario determinar además de la resistencia a la tracción, la resistencia en el límite elástico o de fluencia σE dado por el valor de la curva en la que la tangente y muestra el cambio de comportamiento del material, es decir el paso de elástico a plástico. Muchas veces cuando la curva no muestra claramente el cambio de pendiente, se determina este parámetro para un determinado % de alargamiento, según las normas que se utilicen. Otro parámetro a determinar en este tipo de plásticos corresponde a la resistencia a la rotura σR; que en este caso no coincide con la resistencia máxima por la deformabilidad del material, aunque no es un parámetro muy utilizable. Así mismo, se determina el alargamiento en el límite elástico $\varepsilon_E$, alargamiento en la resistencia máxima $\varepsilon_M$ y alargamiento en la rotura $\varepsilon_R$.

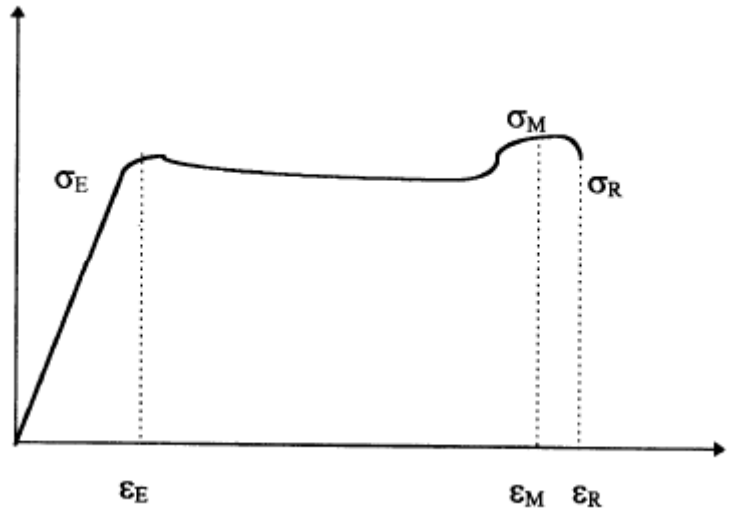



**Imagen 13_Curva esfuerzo-deformación de un plástico deformable.**

Por último, otro parámetro importante que se obtiene con el ensayo de tracción, es el módulo de elasticidad de Young, característico de la región elástica del material y que cuantifica la rigidez del mismo. En general, en aquellos materiales con un comportamiento elástico, se cumple la ley de Hooke, es decir las deformaciones son proporcionales a los esfuerzos aplicados, representado en la gráfica por una línea recta.

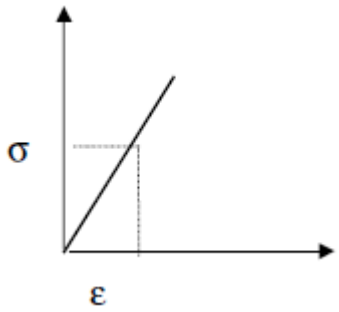



**Imagen 14_Ley de Hooke.**

El ensayo consiste en alargar una probeta en la dirección de su eje principal, a velocidad constante, hasta rotura o hasta que el esfuerzo (carga) o la deformación (alargamiento) hayan alcanzado un valor determinado previamente. En el ensayo, se miden la carga soportada por la probeta y el alargamiento de ésta. Los parámetros a tener en cuenta son los siguientes:

- Longitud de referencia, $L_0$: Distancia inicial entre las marcas en la parte central de la probeta; dicha distancia se expresa en milímetros (mm).

- Velocidad de ensayo, *v*: Velocidad de separación de las mordazas de la máquina de ensayo durante el ensayo. Se expresa en milímetros por minuto (mm/min).

- Esfuerzo en tracción**,** σ: Fuerza de tracción por unidad de superficie de la sección transversal inicial de la longitud de referencia, soportada por la probeta en cada instante del ensayo. Se expresa en megapascales (MPa).

- Esfuerzo en el punto de fluencia; esfuerzo de fluencia, $\sigma_y$: Primer esfuerzo para el cual tiene lugar un aumento de la deformación sin aumentar el esfuerzo. Se expresa en megapascales (MPa). Puede ser inferior al valor máximo del esfuerzo alcanzado.

- Resistencia a la tracción en el punto de rotura, $\sigma_B$: Esfuerzo en tracción soportado en el momento de la rotura de la probeta. Se expresa en megapascales (MPa).

- Resistencia a la tracción, $\sigma_M$: Esfuerzo máximo en tracción soportado por la probeta durante el ensayo de tracción. Se expresa en megapascales (MPa).

- Esfuerzo de tracción a *x %* de deformación $\sigma_x$: Esfuerzo para el que la deformación alcanza el valor especificado *x* expresado en porcentaje. Se expresa en megapascales (MPa). Se puede medir, por ejemplo, si la curva esfuerzo/deformación no presenta punto de fluencia. En este caso, el valor de *x* debe ser el indicado por la norma de producto correspondiente o el acordado por las partes interesadas. Sin embargo, el valor de *x* debe ser, en todos los casos, inferior a la deformación correspondiente a la resistencia a la tracción.

- Deformación, ε: Incremento de la longitud por unidad de longitud inicial de la longitud de referencia. Se expresa como una relación sin

dimensiones, o en porcentaje (%). Se utiliza para deformaciones hasta el punto de fluencia.

- Deformación por tracción en el punto de fluencia, $\varepsilon_Y$: Deformación por tracción que corresponde al esfuerzo de fluencia. Se expresa como una relación sin dimensiones, o como porcentaje (%).

- Deformación en el punto de rotura por tracción, $\varepsilon_B$: Deformación por tracción que corresponde al valor del esfuerzo de tracción en el punto de rotura, cuando hay rotura sin alcanzar el punto de fluencia. Se expresa como una relación sin dimensiones o como porcentaje (%).

- Deformación en la resistencia a la tracción, $\varepsilon_M$: Deformación por tracción que corresponde al valor de la resistencia a la tracción si esto se produce sin alcanzar el punto de fluencia o en el punto de fluencia. Se expresa como una relación sin dimensiones, o como porcentaje (%).

- Deformación nominal en tracción, $\varepsilon_t$: Incremento de la longitud inicial, por unidad de longitud, de la distancia entre las mordazas (separación de las mordazas). Se expresa como una relación sin dimensiones o como porcentaje (%). Se utiliza para deformaciones más allá del punto de fluencia. Representa el alargamiento relativo total que se produce en la longitud libre de la probeta.

- Deformación nominal en el punto de rotura por tracción, $\varepsilon_{tB}$: Deformación nominal por tracción que corresponde al esfuerzo de tracción en el punto de rotura, cuando la rotura de la probeta se produce después del punto de fluencia. Se expresa como una relación sin dimensiones, o como porcentaje (%).

- Deformación nominal en la resistencia a la tracción, $\varepsilon_{tM}$: Deformación nominal por tracción que corresponde a la resistencia a la tracción, si esto se produce después del punto de fluencia. Se expresa como una relación sin dimensiones, o como porcentaje (%).

- Módulo de elasticidad en tracción; $E_t$: Relación entre la diferencia de esfuerzos, $\sigma_2$ menos $\sigma_1$, y la diferencia de los valores de deformación correspondientes, $\varepsilon_2$ = 0,0025 menos $\varepsilon_1$ = 0,0005. Se expresa en megapascales (MPa). Esta definición no se aplica ni a películas ni a cauchos. Con un equipo asistido por ordenador, la determinación del módulo $E_t$, utilizando dos puntos de esfuerzo/deformación distintos, se puede sustituir por un método de regresión lineal aplicada a la parte de la curva situada entre estos puntos mencionados.

Se calculan todos los valores de esfuerzos definidos anteriormente, sobre la base del área de la sección transversal inicial de la probeta:

$$\sigma = F/A$$

donde σ, es el valor del esfuerzo en tracción correspondiente, expresado en megapascales; *F,* es la fuerza medida correspondiente, en newton; *A,* es el área de la sección transversal inicial de la probeta, en milímetros cuadrados.

La deformación se calcula sobre la base de la longitud de referencia de la probeta:

$$\varepsilon = \Delta L_0 / L_0$$

$$\varepsilon(\%) = (\Delta L_0 / L_0) \cdot 100$$

donde $\varepsilon$ es el valor de deformación correspondiente, expresado como una relación sin dimensiones, o en porcentaje; $L_0$ es la longitud de referencia de la probeta, en milímetros; $\Delta L_0$ es el incremento de la longitud de la probeta entre las marcas de referencia, en milímetros.

Los valores de la deformación nominal en tracción se hallan sobre la base de la distancia inicial entre mordazas:

$$\varepsilon_t = \Delta L / L$$

$$\varepsilon_t(\%) = (\Delta L / L) \cdot 100$$

donde $\varepsilon_t$ es la deformación nominal en tracción, expresada como una relación sin dimensiones, o en porcentaje; $L$ es la distancia inicial entre mordazas, en milímetros; $\Delta L$ es el incremento de la distancia entre mordazas, en milímetros.

El módulo de elasticidad en tracción se calcula sobre la base de dos valores de deformación especificados anteriormente:

$$E_t = (\sigma_2 - \sigma_1)/(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$$

donde $E_t$ es el módulo de elasticidad en tracción, expresado en megapascales; $\sigma_1$ es el esfuerzo, en megapascales, medido al valor de deformación $\varepsilon_1$= 0,0005; $\sigma_2$ es el esfuerzo, en megapascales, medido al valor de deformación $\varepsilon_2$= 0,0025.

Igualmente, se calculan las medias aritméticas de los resultados de los ensayos realizados a cada uno de los materiales.

### *1.1.10.2 Ensayo de transmisión de la luz*

La luz es un agente de deterioro de los alimentos, principalmente debido a 3 motivos:

- Induce reacciones de auto oxidación.
- Produce una acción destructiva frente a principios nutritivos.
- Produce una acción negativa sobre el color.

El envase protege al alimento de dos formas: una de ellas es reflejando la luz que incide sobre él y la otra es absorbiendo parte de la que no es reflejada. De la intensidad inicial que impacta sobre el envase, solamente llega al alimento aquella radiación luminosa que, no reflejada, es capaz de atravesar el envase.

Por todo ello, es conveniente controlar en un envase la permeabilidad que presenta frente a la luz, ya que, en base a los resultados obtenidos, será destinado a albergar a un tipo de alimentos o a otros dependiendo de su grado de vulnerabilidad frente a ésta.

### *1.1.10.3 Ensayo de permeabilidad al oxígeno*

La principal y más importante función del envase es proteger al producto y preservar su calidad. Un requerimiento importante en la selección del sistema de envasado para alimentos es la permeabilidad del material. La permeabilidad es la propiedad que tienen las películas plásticas de permitir el paso de gases o vapores a través de su estructura molecular, ya sea hacia adentro o hacia fuera del envase.

La protección al alimento del intercambio de gases y vapores depende de la integridad del envase y de la permeabilidad del material. Existen dos procesos por los que se puede dar el paso a través de materiales poliméricos: uno es el efecto poro, en el cual los gases y vapores fluyen a través de micro poros, imperfecciones y pequeñas grietas del material. El otro proceso, es el efecto de difusión-solubilidad en el cual se disuelven en la superficie de la película, se difunden a través de ella por efecto del gradiente, evaporándose de la superficie y desplazándose a lugares de menor concentración.

Los principales factores que influyen en la permeabilidad a gases y vapores son la naturaleza del polímero y del permeante, temperatura y espesor del material de envase.

La permeabilidad de una película plástica varía de polímero a polímero. Debido a lo anterior, la apropiada selección del material de envasado es indispensable para extender la vida útil de los alimentos.

La permeabilidad a los gases puede ser vista como un factor negativo o positivo dependiendo de la aplicación y la naturaleza del gas permeante. Si se requiere liberar gases producidos por reacciones metabólicas del alimento, es deseable una alta permeabilidad del material de envase. Un ejemplo de esto, es la difusión de los productos de respiración de frutas y vegetales, como el etileno y dióxido de carbono, al exterior del envase, los cuales están involucrados directamente con los procesos de maduración y senescencia. El uso de películas de polietileno de baja densidad (PEBD) o películas delgadas de cloruro de

polivinilo (PVC) plastificado en ocasiones no son lo suficientemente permeables para evitar la formación de atmósferas bajas en oxígeno y ricas en dióxido de carbono (CO2) y etileno. Lo anterior puede provocar daño por CO2 o sobremaduración. Para estas aplicaciones se han tenido que desarrollar películas con microporos o microperforadas que permiten mayor intercambio de gases y son capaces de mantener una atmósfera modificada adecuada para minimizar las reacciones fisiológicas en los tejidos vegetales.

En el caso de la carne fresca, también se requiere una alta permeabilidad del material para que ingrese el oxígeno, debido a que este gas permite mantener el color rojo deseable del producto. Películas delgadas de PVC plastificado o ciertos tipos de polietilenos de baja densidad pueden permitir el paso de altos niveles de oxígeno.

Sin embargo, cuando se utilizan atmósferas modificadas ricas en oxígeno (70-80%) se requiere de un material con baja permeabilidad a este gas para que no salga del envase. Este tipo de material se logra laminando o coextruyendo películas de PEBD con poliamidas (PA) que pueden incluir una capa intermedia de alcohol etilén-vinílico (EVOH).

Otro polímero utilizado para este fin es el cloruro de polivinilideno (PVDC). Por otra parte, si se requiere que el contenido del envase no sufra alteraciones (alimentos altos en grasas insaturadas) por la entrada de gases como el oxígeno, es deseable una baja permeabilidad. Para productos que se ven afectados por la presencia de este gas, la reducción o la remoción total, junto con la prevención de su ingreso al interior, puede llegar a minimizar los efectos oxidativos y por consecuencia, prolongar la vida útil del alimento manteniendo su calidad.

El gas de mayor importancia en alimentos envasados es el oxígeno, dado que la vida útil de muchos productos perecederos tales como carne, huevos, pescado, frutas, vegetales y alimentos cocinados es afectada por la presencia o ausencia de este gas.

El oxígeno juega un papel crucial en la vida de los alimentos, ya que participa en el desarrollo de microorganismos, cambios de color en carne fresca y curada, oxidación de lípidos, y en la respiración de frutas y vegetales. Estos cambios o su combinación provocan alteraciones en el color, olor, sabor y deterioro global de la calidad del alimento.

Otros gases importantes, de acuerdo a la aplicación de que se trate, son el dióxido de carbono, etileno, alcoholes y nitrógeno.

Aunque los alimentos sensibles al oxígeno pueden ser envasados apropiadamente usando MAP o envasado al vacío, estas técnicas no siempre remueven completamente el oxígeno. Para muchos productos, aún pequeñas cantidades de oxígeno presente pueden ser suficientes para afectar adversamente su calidad. En estos casos, se puede considerar el uso de la tecnología de envasado activo por medio de absorbedores de oxígeno.

**Películas barrera.** Es bien conocido que los polímeros tradicionales son permeables a los gases. Esta propiedad puede ser crítica para la conservación de los alimentos o bebidas gaseosas. Debido a esto, se han desarrollado nuevos materiales de envases o combinación de materiales para incrementar la propiedad barrera del envase y brindar mayor protección al producto.

Los polímeros de barrera son aquellos que tienen una permeabilidad al oxígeno menor a 100 cc mil/m2 día atm a 23°C. Los materiales barrera típicos son el EVOH, PA y poliéster (PET).

En polímeros con grupos polares como la PA y EVOH se presenta la desventaja de ser sensibles a la humedad. Debido a esto, se utilizan en la parte interna de películas multicapas protegidos por otros plásticos que sustituyen su carencia y le brindan protección interna frente a la humedad como las poliolefinas.

Los polímeros de alta barrera, presentan una permeabilidad al oxígeno menor a 1 cc mils/m2 día atm a 23°C. Recientemente, se han desarrollado materiales de alta barrera a partir de los polímeros barrera típicos como la PA y

el PET, a través de mezclas con materiales absorbedores de oxígeno y/o nanocompuestos. Estas mezclas conducen a la obtención de propiedades barrera mejoradas respecto a las propiedades de permeabilidad originales de las resinas, es decir, la propiedad barrera se desplaza de mediana hacia alta barrera.

Estos tipos de materiales se han aplicado generalmente en carnes procesadas, quesos, pescados y mariscos, cereales con sabores enriquecidos, frutos secos y crocantes.

De acuerdo a la información presentada, la permeabilidad del material del envase es una característica crítica para lograr una adecuada vida útil de cualquier alimento.

Así, se tiene que, para mantener un producto alimenticio crujiente y fresco, el envase debe ofrecer una barrera a la humedad.

La rancidez de un alimento puede ser minimizada utilizando materiales de envase que posean una buena barrera al oxígeno y protegiendo al alimento de la luz. Por otra parte, el sabor original del alimento puede mantenerse utilizando materiales que proporcionen una buena barrera a un aroma en particular.

En resumen, las propiedades barrera, definen la capacidad protectora del envase, por lo que, al considerar las diferentes opciones de materiales, es conveniente conocer esta característica así como el requerimiento del producto a envasar para obtener una mayor vida útil de éste durante su almacenamiento y distribución.

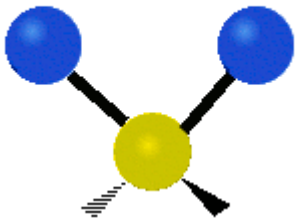
#### *1.1.10.4 Ensayo de caracterización de materiales mediante espectroscopía infrarroja*

La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones; el infrarrojo cercano, medio (en el que realizaremos nuestras pruebas) y lejano, así nombrados por su relación con el espectro visible. El infrarrojo lejano (aproximadamente 400-10 $cm^{-1}$) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopia

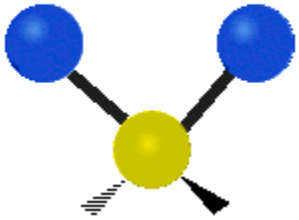
rotacional. El infrarrojo medio (aproximadamente 4000-400 $cm^{-1}$) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, mientras que el infrarrojo cercano (14000-4000 $cm^{-1}$) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas.

La espectroscopia infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias a las cuales rotan y vibran, es decir, los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos (modos normales vibracionales). Las frecuencias resonantes o **frecuencias vibracionales** son determinados por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y, eventualmente por el acoplamiento vibrónico asociado. Para que un modo vibracional en una molécula sea activa al IR, debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente. En particular, en las aproximaciones de Born-Oppenheimer y armónicas, i.e. cuando el Hamiltoniano molecular correspondiente al estado electrónico puede ser aproximado por un oscilador armónico en la vecindad de la geometría molecular de equilibrio, las frecuencias resonantes son determinadas por los modos normales correspondientes a la superficie de energía potencial del estado electrónico de la molécula. Sin embargo, las frecuencias resonantes pueden estar en una primera aproximación relacionadas con la fuerza del enlace, y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, la frecuencia de las vibraciones, pueden ser asociadas con un tipo particular de enlace.

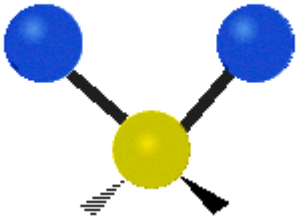
Las moléculas diatómicas simples tienen solamente un enlace, el cual se puede estirar. Moléculas más complejas pueden tener muchos enlaces, y las vibraciones pueden ser conjugadas, llevando a absorciones en el infrarrojo a frecuencias características que pueden relacionarse a grupos químicos. Los átomos en un grupo CH2, encontrado comúnmente en compuestos orgánicos pueden vibrar de seis formas distintas, estiramientos simétricos y asimétricos, flexiones simétricas y asimétricas en el plano (scissoring y rocking, respectivamente), y flexiones simétricas y asimétricas fuera del plano (wagging y twisting, respectivamente); como se muestra a continuación:



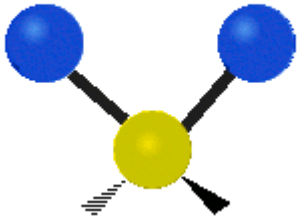
estiramiento simétrico



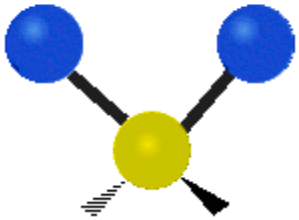
Scissoring



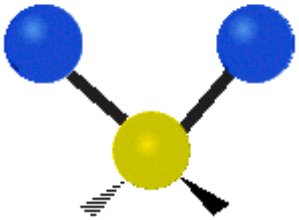
wagging



estiramiento asimétrico



Rocking



twisting

Para medir una muestra, un rayo de luz infrarroja atraviesa la muestra, y se registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto puede lograrse escaneando el espectro con un rayo monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo, o usando una transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual muestra a cuales longitudes de onda la muestra absorbe el IR, y permite una interpretación de cuales enlaces están presentes.

Esta técnica funciona exclusivamente con enlaces covalentes, y como tal es de gran utilidad en química orgánica. Espectros nítidos se obtienen de muestras con pocos enlaces activos al IR y altos niveles de pureza. Estructuras moleculares más complejas llevan a más bandas de absorción y a un espectro más complejo.

Sin embargo, esta técnica se ha podido utilizar para la caracterización de mezclas muy complejas.

Las absorciones de enlaces en moléculas orgánicas, que debido a que vamos a trabajar con muestras de materiales poliméricos son las que nos interesan son las que aparecen en el gráfico posterior.

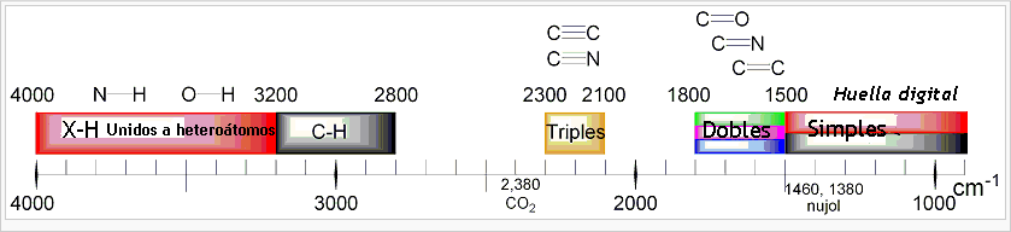



**Imagen 15_Rango espectral.**

Cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como $O_2$ y $Br_2$) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo.

De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300 $cm^{-1}$) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados.

La espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) (que es la que vamos a utilizar) es una técnica de análisis para obtener el espectro infrarrojo con mayor rapidez. En lugar de registrar los datos variando la frecuencia de luz infrarroja monocromática, se guía la luz IV (con todas las longitudes de onda de pista utilizada) a través de un interferómetro. Después de

pasar por la muestra, la señal medida da el interferograma. La realización de una transformada de Fourier de la señal produce un espectro idéntico al de la espectrometría infrarroja convencional (dispersiva).

La Espectroscopia Infrarroja Media por Transformada de Fourier (MID-FTIR) representa una técnica muy empleada en el control de calidad, debido a que es un método rápido (las pruebas pueden llevarse a cabo en 1-2 minutos), no se requiere preparación de la muestra, es fácil de usar, no es invasivo ni destructivo, se utiliza poca muestra en el análisis y no se produce material de desecho durante el estudio.

Es ampliamente usada en investigación y en la industria como una simple y confiable práctica para realizar mediciones, control de calidad y mediciones dinámicas.

Al medir a una frecuencia específica a lo largo del tiempo, se pueden medir cambios en el carácter o la cantidad de un enlace particular. Esto es especialmente útil para medir el grado de polimerización en la manufactura de materiales poliméricos.

#### *1.1.10.5 Ensayo de migración global*

La migración global es la suma de todos los componentes que son transferidos desde el material o envase plástico hasta el alimento, bajo unas condiciones determinadas. Atendiendo al Reglamento europeo mencionado anteriormente, se establecen unos límites máximos de migración global que, bajo ningún aspecto se han de sobrepasar por parte de los fabricantes al manufacturar un envase debido a que pondrían en riesgo la seguridad del consumidor.

También, en esta normativa se establecen algunas especificaciones para llevar a cabo el ensayo, como son los simulantes alimentarios que se pueden

utilizar, las condiciones de ensayo, así como la asignación específica de simulantes alimentarios a categorías de alimentos.

| Simulante alimentario | Abreviatura |
|---|---|
| Etanol 10 % (v/v) | Simulante alimentario A |
| Ácido acético 3 % (p/v) | Simulante alimentario B |
| Etanol 20 % (v/v) | Simulante alimentario C |
| Etanol 50 % (v/v) | Simulante alimentario D1 |
| Cualquier aceite vegetal que contenga menos de un 1 % de materia no saponificable | Simulante alimentario D2 |
| Poli(óxido de 2,6-difenil-p-fenileno), tamaño de partícula 60-80 malla, tamaño de poro 200 nm | Simulante alimentario E |

**Imagen 16_Lista de simulantes alimentarios establecidos en el Reglamento UE 10/2011.**

| Alimentos cubiertos | Simulantes alimentarios en los que se deben efectuar las pruebas |
|---|---|
| todos los tipos de alimentos | 1) agua destilada o agua de calidad equivalente o simulante alimentario A;<br>2) simulante alimentario B; y<br>3) simulante alimentario D2. |
| todos los tipos de alimentos excepto los alimentos ácidos | 1) agua destilada o agua de calidad equivalente o simulante alimentario A; y<br>2) simulante alimentario D2. |
| todos los alimentos acuosos y alcohólicos y los productos lácteos con un pH ≥ 4,5 | simulante alimentario D1 |
| todos los alimentos acuosos y alcohólicos y los productos lácteos con un pH < 4,5 | simulante alimentario D1 y simulante alimentario B. |
| todos los alimentos acuosos y los alimentos alcohólicos hasta un grado alcohólico del 20 % | simulante alimentario C |
| todos los alimentos acuosos y ácidos y alcohólicos hasta un grado alcohólico del 20 % | 1) simulante alimentario C; y<br>2) simulante alimentario B. |

**Imagen 17_Asignación de simulantes alimentarios para verificar la conformidad con el límite de migración global.**

La asignación general de los simulantes alimentarios a los alimentos se muestra a continuación:

- Los simulantes alimentarios A, B y C se asignan a alimentos que tengan carácter hidrofílico y sean capaces de extraer sustancias hidrofílicas.
- El simulante B se usarán para alimentos que tengan un PH inferior a 4,5.
- El C debe usarse para alimentos alcohólicos con un contenido de alcohol de hasta un 20% y para alimentos que contengan

una cantidad importante de ingredientes orgánicos que lo hagan ser más lipofílico.

- Los simulantes D1 y D2 se asignan a alimentos que tengan carácter lipofílico y sean capaces de extraer sustancias lipofílicas. El D1 se usará para medios alcohólicos con un grado alcohólico superior al 20% y para aceite en emulsiones acuosas. El D2 para alimentos que contengan grasas libres en la superficie.
- El simulante E se destina a ensayar la migración específica en alimentos secos.

Las condiciones para el ensayo de migración global de materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos se indica en la tabla siguiente:

| Columna 1 | Columna 2 | Columna 3 |
|---|---|---|
| Número de ensayo | Tiempo de contacto en días [d] u horas [h] a temperatura de contacto en [°C] para el ensayo | Condiciones de contacto alimentario previstas |
| OM0 | 30 min a 40 °C | Contacto con alimentos en frío o a temperatura ambiente y durante un corto espacio de tiempo (≤ 30 minutos). |
| OM1 | 10 d a 20 °C | Contacto con alimentos congelados o refrigerados. |
| OM2 | 10 d a 40 °C | Almacenamiento prolongado a temperatura ambiente o inferior, incluido el envasado en condiciones de llenado en caliente y/o el calentamiento hasta una temperatura T donde 70 °C ≤ T ≤ 100 °C durante un máximo de t = 120/2 ^ [(T-70)/10] minutos. |
| OM3 | 2 h a 70 °C | Condiciones de contacto alimentario que impliquen el llenado en caliente y/o el calentamiento hasta una temperatura T donde 70 °C ≤ T ≤ 100 °C durante un máximo de t = 120/2 ^ [(T-70)/10] minutos, y que no vayan seguidas de un almacenamiento prolongado a temperatura ambiente o refrigerado. |
| OM4 | 1 h a 100 °C o a temperatura de reflujo | Aplicaciones en caliente para todos los tipos de alimentos a temperaturas de hasta 100 °C. |
| OM5 | 2 h a 100 °C o a temperatura de reflujo o, como alternativa, 1 h a 121 °C | Aplicaciones en caliente a temperaturas de hasta 121 °C. |
| OM6 | 4 h a 100 °C o a temperatura de reflujo | Condiciones de contacto alimentario a temperatura superior a 40 °C, y con alimentos a los que el punto 4 del anexo III asigna los simulantes alimentarios A, B, C o D1. |
| OM7 | 2 h a 175 °C | Aplicaciones en caliente con alimentos grasos a condiciones que rebasen las de OM5. |

**Imagen 18_Condiciones normalizadas de ensayo en migración global.**

La asignación específica de simulantes alimentarios a categorías de alimentos es la que se muestra a continuación:

| (1) | (2) | (3) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Número de referencia | Descripción del alimento | Simulantes alimentarios | | | | | |
| | | A. | B. | C | D1 | D2 | E |
| 01 | **Bebidas** | | | | | | |
| 01.01 | Bebidas no alcohólicas o bebidas alcohólicas con un grado alcohólico inferior o igual al 6 % vol: | | | | | | |
| | A. Bebidas claras: | | X(*) | X | | | |
| | Aguas, sidras, zumos de frutas o de hortalizas claros, simples o concentrados, néctares de frutas, limonadas, jarabes, bíter, infusiones, café, té, cervezas, bebidas sin alcohol, bebidas energéticas y similares, aguas aromatizada, extracto de café líquido | | | | | | |

| (1) | (2) | (3) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Número de referencia | Descripción del alimento | Simulantes alimentarios | | | | | |
| | | A. | B. | C | D1 | D2 | E |
| | B. Bebidas turbias: | | X(*) | | X | | |
| | Zumos, néctares y bebidas sin alcohol que contengan pulpa de frutas, mostos que contengan pulpa de frutas, chocolate líquido | | | | | | |
| 01.02 | Bebidas alcohólicas de grado alcohólico comprendido entre 6 % y 20 % vol | | | X | | | |
| 01.03 | Bebidas alcohólicas de grado alcohólico superior a 20 % y todos los licores cremosos | | | | X | | |
| 01.04 | Diversos: alcohol etílico sin desnaturalizar | | X(*) | | | Sustitución por etanol 95 % | |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 02 | **Cereales, derivados de los cereales, productos de pastelería, galletería, bollería y panadería** | | | | | | |
| 02.01 | Almidones y féculas | | | | | | X |
| 02.02 | Cereales en estado natural, inflados, en copos (incluidas palomitas de maíz, copos de maíz y similares) | | | | | | X |
| 02.03 | Harinas de cereales y sémolas | | | | | | X |
| 02.04 | Pastas secas, por ejemplo, macarrones, espaguetis y productos similares, y pastas frescas | | | | | | X |
| 02.05 | Productos secos de pastelería, galletería, bollería y panadería: | | | | | | |
| | A. Con grasas en la superficie | | | | | X/3 | |
| | B. Otros | | | | | | X |
| 02.06 | Productos frescos de pastelería, bollería y panadería; masa fresca: | | | | | | |
| | A. Con grasas en la superficie | | | | | X/3 | |
| | B. Otros | | | | | | X |
| 03 | **Chocolates, azúcares y sus derivados Productos de confitería** | | | | | | |
| 03.01 | Chocolates, productos recubiertos de chocolate, sucedáneos y productos recubiertos de sucedáneos | | | | | X/3 | |

| (1) | (2) | (3) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Número de referencia | Descripción del alimento | Simulantes alimentarios | | | | | |
| | | A. | B. | C | D1 | D2 | E |
| 03.02 | Productos de confitería: | | | | | | |
| | A. En forma sólida: | | | | | | |
| | I. Con grasas en la superficie | | | | | X/3 | |
| | II. Otros | | | | | | X |
| | B. En forma de pasta: | | | | | | |
| | I. Con grasas en la superficie | | | | | X/2 | |
| | II. Húmedos | | | X | | | |
| 03.03 | Azúcares y derivados: | | | | | | |
| | A. En forma sólida: cristales o polvo | | | | | | X |
| | B. Melazas, jarabes de azúcar, miel y similares | X | | | | | |
| 04 | **Frutas, hortalizas y sus derivados** | | | | | | |
| 04.01 | Frutas, frescas o refrigeradas: | | | | | | |
| | A. sin pelar ni cortar | | | | | | X/10 |
| | B. peladas o cortadas | X | X (*) | | | | |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 04.02 | Frutas transformadas: | | | | | | |
| | A. Frutas secas o deshidratadas, enteras, troceadas, en harina o en polvo | | | | | | X |
| | B. Frutas en purés, conservas, pastas, en su jugo o en almíbar (mermeladas, compotas y similares) | | X(*) | X | | | |
| | C. Frutas conservadas en un medio líquido: | | | | | | |
| | I. En un medio oleoso | | | | | X | |
| | II. En un medio alcohólico | | | | X | | |
| 04.03 | Frutos de cáscara (cacahuetes, castañas, almendras, avellanas, nueces, piñones y otros): | | | | | | |
| | A. Sin cáscara, secos, en láminas o en polvo | | | | | | X |

| (1) | (2) | (3) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Número de referencia | Descripción del alimento | Simulantes alimentarios | | | | | |
| | | A. | B. | C | D1 | D2 | E |
| | B. Sin cáscara y tostados | | | | | | X |
| | C. En forma de pasta o crema | X | | | | X | |
| 04.04 | Hortalizas, frescas o refrigeradas: | | | | | | |
| | A. sin pelar ni cortar | | | | | | X/10 |
| | B. peladas o cortadas | X | X (*) | | | | |
| 04.05 | Hortalizas transformadas: | | | | | | X |
| | A. Hortalizas secas o deshidratadas, enteras, troceadas o en forma de harina o polvo | | | | | | |
| | B. (*obsoleto*) | | | | | | |
| | C. Hortalizas en purés, conservas, pastas o en su jugo (incluidas las encurtidas o en salmuera) | | X (*) | X | | | |
| | D. Hortalizas en conserva: | | | | | | |
| | I. En un medio oleoso | X | | | | X | |
| | II. En un medio alcohólico | | | | X | | |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 05 | **Grasas y aceites** | | | | | |
| 05.01 | Grasas y aceites animales y vegetales, naturales o tratados (incluidas la mantequilla de cacao, la manteca y la mantequilla resolidificada) | | | | | X |
| 05.02 | Margarina, mantequilla y otras grasas compuestas de emulsiones acuosas en aceite | | | | | X/2 |
| 06 | **Productos de origen animal y huevos** | | | | | |
| 06.01 | Pescados: | | | | | |
| | A. Frescos, refrigerados, transformados, salados o ahumados, incluidas las huevas de pescado | X | | | | X/3(**) |
| | B. Pescados en conserva: | | | | | |
| | I. En un medio oleoso | X | | | | X |
| | II. En un medio acuoso | | X(*) | X | | |
| 06.02 | Crustáceos y moluscos (incluidos ostras, mejillones y caracoles) | | | | | |

| (1) | (2) | (3) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Número de referencia | Descripción del alimento | Simulantes alimentarios | | | | | |
| | | A. | B. | C | D1 | D2 | E |
| | A. Frescos, en sus conchas | | | | | | |
| | B. Sin conchas, transformados, conservados o cocidos con la concha | | | | | | |
| | I. En un medio oleoso | X | | | | X | |
| | II. En un medio acuoso | | X(*) | X | | | |
| 06.03 | Carnes de todas las especies zoológicas (incluidas las aves de corral y la caza): | | | | | | |
| | A. Frescas, refrigeradas, saladas o ahumadas | X | | | | X/4(**) | |
| | B. Productos cárnicos transformados (jamón, salchichón, bacón, salchichas y otros) o en forma de paté o crema | X | | | | X/4(**) | |
| | C. Productos cárnicos marinados en un medio oleoso | X | | | | X | |
| 06.04 | Carnes en conserva: | | | | | | |
| | A. En un medio graso u oleoso | X | | | | X/3 | |
| | B. En un medio acuoso | | X(*) | | X | | |
| 06.05 | Huevos enteros, yemas y claras de huevos | | | | | | |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | A. En polvo, secos o congelados | | | | | | X |
| | B. Líquidos o cocidos | | | | X | | |
| 07 | **Productos lácteos** | | | | | | |
| 07.01 | Leche | | | | | | |
| | A. Leche y bebidas a base de leche enteras, parcialmente deshidratadas y desnatadas o parcialmente desnatadas | | | | X | | |
| | B. Leche en polvo, incluidos los preparados para lactantes (a base de leche entera en polvo) | | | | | | X |
| 07.02 | Leche fermentada, como el yogur, la leche batida y productos similares | | X(*) | | X | | |
| 07.03 | Nata y nata ácida | | X(*) | | X | | |

| (1) | (2) | (3) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Número de referencia | Descripción del alimento | Simulantes alimentarios | | | | | |
| | | A. | B. | C | D1 | D2 | E |
| 07.04 | Quesos: | | | | | | |
| | A. Enteros, con corteza no comestible | | | | | | X |
| | B. Quesos naturales sin corteza o con corteza comestible (gouda, camembert y similares) y quesos fundidos | | | | | X/3(**) | |
| | C. Quesos transformados (queso fresco, queso cottage y similares) | | X(*) | | X | | |
| | D. Quesos en conserva: | | | | | | |
| | I. En un medio oleoso | X | | | | X | |
| | II. En un medio acuoso (feta, mozzarella y similares) | | X(*) | | X | | |
| 08 | **Productos diversos** | | | | | | |
| 08.01 | Vinagre | | X | | | | |
| 08.02 | Alimentos fritos o asados: | | | | | | |
| | A. Patatas fritas, buñuelos y similares | X | | | | X/5 | |
| | B. De origen animal | X | | | | X/4 | |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 08.03 | Preparaciones para sopas, caldos o salsas en forma líquida, sólida o en polvo (extractos, concentrados); preparaciones alimenticias compuestas homogeneizadas; platos preparados, incluidos levaduras y gasificantes | | | | | | |
| | A. En polvo o secos: | | | | | | |
| | I. De tipo graso | | | | | X/5 | |
| | II. Otros | | | | | | X |
| | B. En otras formas distintas de en polvo o secos: | | | | | | |
| | I. De tipo graso | X | X(*) | | | X/3 | |
| | II. Otros | | X(*) | X | | | |
| 08.04 | Salsas: | | | | | | |
| | A. De tipo acuoso | | X(*) | X | | | |

| (1) | (2) | (3) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Número de referencia | Descripción del alimento | Simulantes alimentarios | | | | | |
| | | A. | B. | C | D1 | D2 | E |
| | B. De tipo graso, por ejemplo, mayonesas o salsas derivadas, salsas cremosas para ensaladas y otras mezclas emulsionadas, como salsas a base de coco | X | X(*) | | | X | |
| 08.05 | Mostazas (salvo la mostaza en polvo de la partida 08.14) | X | X(*) | | | X/3(**) | |
| 08.06 | Sándwiches, tostadas, pizza y similares, que contengan cualquier clase de alimentos | | | | | | |
| | A. Con grasas en la superficie | X | | | | X/5 | |
| | B. Otros | | | | | | X |
| 08.07 | Helados | | | X | | | |
| 08.08 | Alimentos secos: | | | | | | |
| | A. Con grasas en la superficie | | | | | X/5 | |
| | B. Otros | | | | | | X |
| 08.09 | Alimentos congelados o ultracongelados | | | | | | X |
| 08.10 | ►M5 Extractos concentrados con un grado alcohólico igual o superior al 6 % vol ◄ | | X(*) | | X | | |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 08.11 | Cacao: | | | | | | |
| | A. Cacao en polvo, incluso desgrasado y ultradesgrasado | | | | | | X |
| | B. Pasta de cacao | | | | | X/3 | |
| 08.12 | Café, tostado o no, descafeinado o soluble, sucedáneos del café granulados o en polvo | | | | | | X |
| 08.13 | Hierbas aromáticas y otras hierbas, como manzanilla, malva, menta, té, tila y otras | | | | | | X |
| 08.14 | Especias y condimentos en estado natural, como canela, clavo, mostaza en polvo, pimienta, vainilla, azafrán, sal y otras | | | | | | X |
| 08.15 | Especias y condimentos en un medio oleoso, como pesto o pasta de curry | | | | | X | |

**Imagen 19_Asignación específica de simulantes alimentarios a categorías de alimentos.**

El ensayo de migración, a su vez se desdobla en 2 tipos de ensayos de diferente procedimiento atendiendo a que sea según la norma UNE-EN ISO 1186-2 Ensayo de determinación de migración global en aceite por inmersión total (cuando sea necesario emplear un simulante graso) o según la norma UNE-EN ISO 1186-3 Ensayo de determinación global en simuladores de alimentos acuosos por inmersión total en un horno, en una incubadora o en un refrigerador (en el caso de que sea necesario emplear simulantes acuosos).

### *1.1.10.6 Calorimetría diferencial de barrido*

La calorimetría diferencial de barrido, o DSC (en inglés), es una técnica para el análisis térmico que evalúa el efecto de la temperatura sobre la variación de la capacidad calorífica (Cp) de un material. Se toma una muestra de una masa conocida y se la somete a calor o frío, para luego analizar los cambios que se producen en su capacidad calorífica a medida que se modifica el flujo de calor. Esto permite detectar transiciones como puntos de fusión, transiciones vítreas, cambios de fase y curado. Por su flexibilidad, y dado que la mayoría de los

materiales presentan algún tipo de transición, la técnica DSC se emplea en muchas industrias para aplicaciones farmacéuticas, poliméricas, alimenticias, papelera, imprenta, manufactura, agricultura, semiconductores y electrónica.

El mayor beneficio de DSC es la facilidad y rapidez para detectar la transición de los materiales. Para el análisis de cualquier tipo de material polimérico, la transición vítrea resulta importante para entender dicho material. En cristales líquidos, metales, productos farmacéuticos y materiales orgánicos puros se pueden observar cambios de fase o polimórficos y estudiar el grado de pureza. Para el procesamiento o destilación de materiales, conocer su capacidad calorífica y los cambios en el contenido de calor (denominado entalpía) del material resulta útil para calcular la eficiencia de los procesos. Por estas razones, la DSC es la técnica más común para el análisis térmico y se emplea en muchos laboratorios de análisis, control de procesos, aseguramiento de calidad e investigación y desarrollo (I+D).

## 1.2 ANTECEDENTES SOBRE ALTAS PRESIONES Y ENVASADO DE ALIMENTOS

Son muchos los estudios realizados hasta la fecha sobre este tipo de tratamientos. Se encuentran unos que centran el estudio en las propiedades sensoriales (antes y después del proceso), en resultados de inhibición microbiológica, en la aplicación del proceso a diferentes presiones y temperaturas, en el estudio de cómo mejorar el proceso a escala industrial, etc.

No son tantos, y no menos importantes, los estudios realizados hasta la fecha sobre el cambio de propiedades de los materiales, mayoritariamente plásticos, tras ser sometidos a tratamientos de conservación. Apenas se ha encontrado nada referente al estudio del comportamiento de materiales aditivados para mejorar sus propiedades, como es nuestro caso.

### 1.2.1. Requisitos de los materiales de envase para procesado por HHP

A la hora de escoger un material, en nuestro caso de naturaleza plástica, para formar parte de un envase que va a albergar a un alimento determinado y que va a ser procesado por el tratamiento de altas presiones hidrostáticas, hay que tener en cuenta diversos aspectos, ya que ha de reunir unos requerimientos determinados antes de ser sometido a él, después e incluso por un tiempo superior a su vida útil.

Es muy importante en la elección escoger, ante todo, un material compatible con el alimento que contendrá, no transmitiendo sustancias ni sabores indeseados, pero también hay que asegurar que es apto para el procesado que con él se pretende llevar a cabo.

Del estudio bibliográfico llevado a cabo, se deduce la importancia de usar materiales flexibles (tales como botellas, láminas, envases, bolsas…), debido a que, materiales rígidos como aluminio y cristal no son recomendables, ya que cuando se someten al proceso de altas presiones se produce una deformación que suele ser irreversible, incluso pudiendo llegar a la rotura, como sucede en el caso del vidrio (Ayvaz et al., 2016).

Se muestran algunas de las propiedades más importantes:

- Flexibilidad. El material ha de ser lo suficientemente flexible, como para absorber la deformación producida al ser sometido a elevadas presiones, así como volver a su estado original tras el proceso de descompresión, manteniendo tras éste las propiedades mecánicas y barrera, asegurando de esta manera la vida útil del alimento.

- Estabilidad dimensional. El envase ha de ser capaz de absorber los cambios de volumen temporales que se producen durante el proceso. Ello será posible si el estrés termomecánico producido durante el proceso puede soportarlo dicho material, volviendo a su estado inicial.

- Integridad del sellado. Es muy importante que la resistencia al sellado en dichas condiciones se mantenga íntegra, de manera que se eviten pérdidas y derramas del producto, así como que la propia agua empleada en el proceso se introduzca en el interior del envase.
- Espacio de cabeza. Es crítico reducir al máximo el espacio de cabeza dentro del envase, de cara a reducir innecesarias tensiones que podrían originar daños en el material. En este aspecto, también son muy empleadas tecnologías de vacío, favoreciendo el proceso, consumiendo menor energía, así como pudiendo emplear mayor número de envases a la vez.
- Transferencia térmica. El material de envase ha de permitir un precalentamiento previo al proceso de altas presiones, por lo que es muy importante tener bien caracterizados dichos materiales.

### 1.2.2 Efecto del proceso de altas presiones en las propiedades de los materiales de envase

Debido al incremento del uso de esta técnica en los últimos años, se han estudiado de forma necesaria y paralela, cómo esta afecta a las propiedades de los materiales/envases que se someten habitualmente al proceso.

Se han observado cambios en las propiedades morfológicas, que afectan en algunos casos a la transparencia u opacidad del material (es requisito, en ciertas ocasiones, bien por aceptación del producto alimentario por parte del consumidor, bien por el aseguramiento de la calidad del producto y de su vida útil, que el envase sea transparente o no), a fenómenos de deslaminación en el caso de estar formados por materiales multicapa, aumento de porosidad (hecho que facilita el paso de sustancias a través de él, en la mayoría de los casos produciendo un efecto negativo) e incluso aparición de defectos apreciables a simple vista.

Se aprecian también cambios en las propiedades térmicas. En algunos materiales, tras el proceso de altas presiones se producen modificaciones en el grado de cristalinidad, ocasionando, en consecuencia, cambios en las propiedades mecánicas, barreras y visuales. Normalmente, a mayor grado de cristalinidad, menor es su permeabilidad, transparencia, resistencia al rasgado, resistencia al impacto y rango de temperatura de sellado.

Es de suma importancia también el estudio de las propiedades mecánicas de los materiales, ya que el envase debe mantener su funcionalidad antes, durante y después del proceso.

En cuanto a las propiedades barrera, han de mantenerse para asegurar tanto la vida útil del alimento u alimentos que contenga, así como ha de evitar producir una interacción entre éste y el medio acuoso en el que se produce el tratamiento de altas presiones.

Efectos de migración también son considerados máximo objeto de estudio, ya que pueden favorecen el aumento de la cesión de sustancias migrantes desde el material de envase al alimento, pudiendo afectar a la salud del consumidor.

De la búsqueda activa realizada, destacan de mayor interés los siguientes artículos publicados.

En Ozen et al. (2001), se estudió el efecto de diferentes técnicas de conservación de alimentos sobre materiales de envasado. Estas técnicas son el tratamiento por microondas, radiación ionizante, luz UV y ozono, y tratamiento por altas presiones, siendo de interés para nosotros este último. Se analizó, tras ser sometidas las diferentes muestras a HHP, la permeabilidad al oxígeno observándose que no se veían afectadas a presiones entre 400 y 600 MPa.

Así, por ejemplo, Jaroslav et al., 2004, emplearon 7 muestras de materiales poliméricos sometiéndolos a una presión de 600 MPa durante 60 minutos; midiéndose tras el proceso los cambios en propiedades como tensión, transparencia, permeabilidad al vapor de agua, migración global, y cuyos resultados confirmaron una influencia del tratamiento en el material en algunos

casos prácticamente inapreciable, pero, en otros de consideración como cambios en los niveles de migración.

López-Rubio et al. (2005) se centró exclusivamente en estudiar cómo afectará el tratamiento por altas presiones hidrostáticas y la esterilización al EVOH. Las muestras se procesaron a 400 y 800 MPa, durante 5 y 10 minutos respectivamente y a las temperaturas de 40 y 75ºC. Después se esterilizó en una autoclave a 120ºC durante 20 minutos. Se analizaron, tras el proceso, la permeabilidad al oxígeno, así como las propiedades morfológicas del material mostrando diferencias entre el material sometido al tratamiento por altas presiones y sometido a esterilización en una autoclave. Como conclusión, se obtuvo que el EVOH es un material óptimo para participar en métodos de conservación por altas presiones pero, sin embargo, no es aconsejable su uso en esterilización debido a que se causa en su estructura una disrupción de la cristalinidad.

En Bull et al. (2010) se ha estudiado el efecto sobre 11 materiales barrera del tratamiento de conservación por altas presiones hidrostáticas pero acompañado con altas temperaturas (hecho que no coincide con nuestro objeto de estudio). Como resultado se obtuvo que con el tratamiento a 600 MPa, a 110ºC durante 5 minutos dichos materiales no deberían ser utilizados como envases para alargar la vida útil del alimento.

En Mangaroni et al., 2019, se realiza una revisión sobre el efecto del proceso de altas presiones sobre las características de envases alimentarios flexibles.

En Juliano et al. (2006), estudia la sustitución del proceso de pasteurización convencional mediante el uso de presiones de 600 MPa o inferiores, a temperaturas por debajo de 60ºC, durante un periodo de 1 a 15 minutos.

En Bermúdez-Aguirre et al. (2011), se estudia como otra forma de procesar la comida, combinado con altas temperaturas, basado en el método “PATS” “Pressure-assisted thermal sterilization”, reconocido para su uso en la esterilización comercial por la FDA en 2009, sustituyendo a la esterilización

comercial. Suele aplicar una presión superior a 600 MPa, una temperatura superior a 100ºC y un tiempo de entre 3 a 5 minutos. Como ventaja, presenta una esterilización similar a la convencional pero cuyo efecto se consigue en menor tiempo si se compara con los 20-40 minutos que suele durar el proceso convencional. Muy recomendable en alimentos de baja acidez.

En Juliano et al. (2007), se estudiaron los procesos que consistían en la aplicación de altas presiones y temperaturas, concluyendo que dicha exposición del alimento a dicho proceso afecta en menor medida a las características sensoriales y nutricionales que en el proceso de esterilización convencional.

En otros estudios (Lambert et al., 2000; Caner et al., 2004; Galotto et al., 2009, Schauwecker et al., 2002; Bull et al., 2010) se obtiene como conclusión principal que, en la mayoría de estos procesos se emplean materiales plásticos flexibles para contener al alimento, ya que se comportan muy bien ante los procesos de compresión y descompresión. La elección del material que contenga al alimento en estos casos será muy importante, ya que, habrá que asegurar sus propiedades barrera, resistencia al sellado, transparencia y brillo, ya que dicho alimento envasado, tras este proceso se comercializará directamente.

En Bull et al. (2010) y Dobias et al. (2004), sus estudios muestran que los procesos de altas presiones pueden modificar las propiedades barrera al oxígeno y al vapor de agua de algunas láminas de material plástico monocapa y multicapa.

En Mensitieri et al. (2013), se muestra otro efecto muy importante objeto de estudio, como es el de la migración de sustancias del material plástico al alimento que esté contenido en él.

# *2. OBJETIVOS*

## 2. OBJETIVOS

Los objetivos que se pretenden alcanzar con el desarrollo de este trabajo de investigación son los que se especifican a continuación:

- Estudiar la influencia del tratamiento por altas presiones hidrostáticas sobre los envases plásticos que más comúnmente se utilizan en la industria alimentaria

- Estudiar la influencia del tratamiento por altas presiones hidrostáticas sobre los materiales PP, PE y PLA aditivados con Tirosol, óxido de zinc y acetato de zinc.

- Determinar qué influencia tiene el tratamiento por altas presiones sobre las propiedades físicas de tracción del material, ver su grado de resistencia antes y después de ser sometido al método de conservación, cómo afecta a su elasticidad, al punto de rotura…

- Determinar la influencia del tratamiento por altas presiones en el grado de permeabilidad al oxígeno de los materiales más comúnmente empleados en la industria alimentaria, hecho muy importante en la industria alimentaria y muy especialmente en ciertos productos alimenticios que se ven alterados considerablemente al estar expuestos a la presencia de oxígeno.

- Determinar la influencia del tratamiento por altas presiones en el cambio del comportamiento del material frente a la luz y de cómo afectará al color original del envase, hecho también muy relevante, debido a que los alimentos también se ven afectados, en su mayoría negativamente ante una presencia en exceso de luz.

- Determinar la influencia del tratamiento por altas presiones en el comportamiento de las sustancias volátiles del envase de éste al alimento que contiene.
- Determinar la eficacia de plásticos activados con sustancias antimicrobianas en el control de bacterias patógenas y alterantes de alimentos.

# *3. MATERIALES Y MÉTODOS*

# 3. MATERIALES Y MÉTODOS

## 3.1 Materiales comúnmente empleados en la industria alimentaria

Para el presente trabajo de investigación se han utilizado materiales poliméricos plásticos destinados exclusivamente para la industria alimentaria, específicamente aquellos que van a entrar en contacto directo con el alimento debido a que servirán de envase para albergarlo, conservarlo, alargar su vida útil, garantizar su calidad, salubridad…

Estos materiales se enumeran a continuación, de los cuales se hablará en detalle posteriormente; estos han sido: lámina de PS, lámina multicapa de PET-EVOH-PE, lámina de PVC-AL, lámina de PET, lámina de PLA, lámina bicapa de PE-PET.

Dichas muestras han sido obtenidas gracias a la gentileza de empresas fabricantes de plásticos alimentarios y con las cuales tiene contacto el laboratorio del Centro Tecnológico del Plástico Andaltec, al que pertenezco.

Una vez recepcionadas las muestras en nuestras instalaciones, se ha procedido a su acondicionamiento. Todas ellas han sido mecanizadas, para la obtención de probetas en forma adecuada para su adaptación según la norma correspondiente a los distintos ensayos que a ellas se han realizado, así como también se han atemperado para la realización de los ensayos bajo unas condiciones de temperatura y humedad determinadas.

### 3.1.1 POLIESTIRENO (PS)

El poliestireno es un polímero vinílico. Estructuralmente, es una larga cadena hidrocarbonada, con un grupo fenilo unido cada dos átomos de carbono. Es

producido por una polimerización vinílica por radicales libres a partir del monómero estireno.

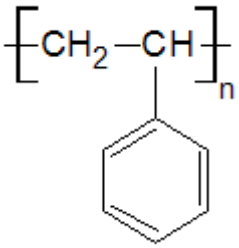


**Imagen 20_Estructura química del polímero.**

En alimentación se suele tratar de una lámina multicapa compuesta por la coextrusión (se trata de una técnica de extrusión con la que es posible "unir" dos o más materiales plásticos con características diferentes en una configuración determinada) de varias capas de poliestireno (PS).

Como componentes de dicha lámina destacan:

PS Cristal: Destaca su transparencia, ausencia de color, estabilidad térmica, excelentes propiedades eléctricas, etc., pero no se debe olvidar su fragilidad.

PS Alto Impacto: Poliestireno modificado con caucho, generalmente polibutadieno. Proporciona flexibilidad y resistencia al impacto, a la vez que se pierde en transparencia.

Las características que presenta son:

- Fácil termoformado.
- Buena sellabilidad.
- Posibilidad y calidad de impresión.
- Se fabrica transparente, blanco o color, con o sin brillo.
- Ofrece opciones de láminas monocolor, bicolor, rayitas (tres colores) o multicolor (cinco colores) con posibilidad de añadir un film impreso decorativo a la cara externa.

Las aplicaciones más comunes en alimentación suelen ser en envases de productos lácteos, postres, helados…

### 3.1.2 PET-EVOH-PE

Complejo multicapa apto para contacto con alimentos, lámina compuesta por PET como material base, EVOH actuando de barrera y PE. Se trata de un material de alta barrera.

Componentes

PET: le proporciona a la lámina excelente transparencia y resistencia al impacto.

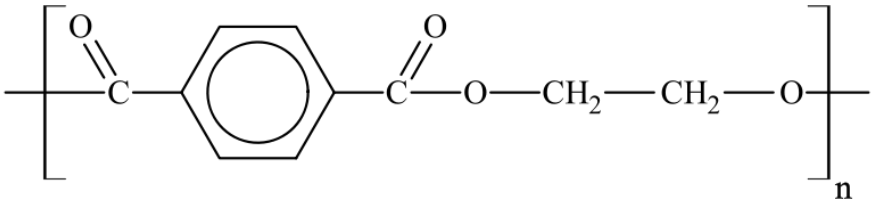



**Imagen 21_Estructura química del PET.**

PE: Destaca sus valores de sellabilidad y barrera al vapor de agua.

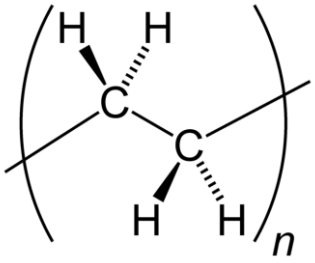



**Imagen 22_Estructura química del PE.**

EVOH: Copolímero de alcohol polivinílico que confiere al complejo unas magníficas propiedades barrera a los gases. Es fuerte, flexible, transparente, es un film con buena humedad y una excelente barrera contra el oxígeno. Este film es menos propenso a agujerearse que los laminados. Su principal característica son sus excelentes propiedades de barrera contra la permeabilidad del sabor, aroma, gases (incluyendo el oxígeno), nitrógeno, dióxido de carbono, helio y otros hidrocarburos. Tiene buena resistencia química. Puede encontrarse en películas, moldeado por soplado, moldeado por inyección, coextrusión y laminación. Se tiende a ubicar el EVOH en una capa intermedia debido a que este material es higroscópico y las propiedades de barrera de gases dependen altamente del grado de humedad.

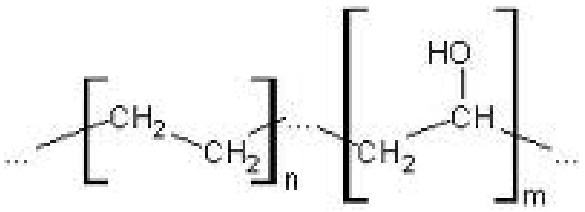



**Imagen 23_Estructura química del EVOH.**

Características

- Excelentes propiedades barrera a los gases, vapor de agua y aromas.
- Alta resistencia frente a grasas, aceites y productos químicos.
- Excelente resistencia al impacto.
- Alta transparencia y brillo.
- Buena sellabilidad.

Opciones de fabricación

Se fabrica transparente, blanco o color.

Posibilidad de añadir un film impreso decorativo a la cara externa.

Aplicaciones

Envasado de productos cárnicos diversos, frescos o curados.

Pastas frescas con o sin rellenos, ensaladas quinta gama, quesos, conservas de pescados. Embutidos diversos y otros alimentos con atmósfera modificada.

### 3.1.3 PVC-AL

El policloruro de vinilo (PVC), fue reconocido y caracterizado hace aproximadamente 100 años, no obstante, fue una curiosidad académica hasta fines de 1920 y principios de 1930.

Es un polímero producido a partir de dos materias primas naturales, la sal común (ClNa) que participa con el 57% y el gas o petróleo con el 43%; es por lo tanto menos dependiente de estos recursos, no renovables que otros plásticos.

Propiedades del PVC

- Flexible: Permite una amplia variedad de formas de embalaje grueso o fino, rígido o flexible asegurando la máxima protección, con el mínimo de material.
- Liviano: Requiere menos combustible para su fabricación y transporte que otros materiales, tales como metal o vidrio.
- Costo: Es a menudo más económico de producir en las formas requeridas por cada cliente. Ofrece mayor protección para los productos perecederos, reduciendo los desperdicios y el uso de conservadores.
- Transparente: Permite a los consumidores ver los productos sin manipularlos, evitando daños durante la exhibición.
- Resistente: Evita rupturas y desgarros, y consecuentemente, el desperdicio del contenido por daños accidentales del envase.

- Seguro: Protege contra la contaminación y ayuda a prevenir la propagación de gérmenes durante su producción, distribución y exhibición.
- Eficiente: Dentro de la familia de los plásticos, tiene la propiedad de permitir "hacer más con menos", al minimizar la cantidad de material requerido para hacer un embalaje eficiente.

Las exigencias del consumidor y los cambios que vienen sucediendo en los escenarios económicos y socio culturales, impulsan a las empresas a darles presentación estética a sus productos y a conferirles seguridad en su manipulación.

Los productos de consumo diario como alimentos, bebidas, cosméticos, higiene y limpieza, son adquiridos no sólo por su contenido, sino por su presentación.

Los envases de PVC cumplen un rol eficaz para satisfacer las exigencias de productores, comerciantes y consumidores por las siguientes ventajas:

- Rígido a totalmente flexible
- Resistente al desgarro y a los golpes.
- Seguridad contra accidentes; menos pérdidas por roturas.
- Formas y tamaños adoptados de acuerdo a las exigencias de los contenidos.
- Facilidad y comodidad en el manipuleo y almacenamiento.
- Excelente presentación de los productos, exhibiendo, resaltando y dando identidad a los mismos.
- Apto para procesos de esterilización.
- Impresión en rotograbado o flexográfico, rotulación y metalizado.

- Se puede emplear en procesos en continuo de formado/ llenado/ cierre o sellado.
- Se suelda por aire caliente o alta frecuencia.
- Muy buena relación costo/ perfomance/ beneficio.

Aplicaciones Generales

En el mercado existe una amplia variedad de productos de PVC que cumplen los requerimientos solicitados:

- Filmes y láminas para termoformado destinado al envasado de variados productos, alimentos, artículos electrónicos, etc. (Bandejas con tapas. Blisters o "burbujas". Skin o "piel").
- Filmes termocontraíbles para alimentos, packs, etiquetas, protección de evidencia de apertura, cápsulas para botellas de vinos.
- Filmes y películas flexibles para cubrir bandejas con alimentos frescos o congelados.
- Cuerpos huecos (botellas, frascos) de diversas capacidades (de 20 a 0,05 litros); formas (con y sin asa); colores; transparentes u opacos, con o sin brillo.
- Pomos o sachets para alimentos u otros productos en pasta o semisólidos.
- Industria de cosmética: botellas, frascos, potes y sachets para champúes, cremas y jabones.
- Industria química y de limpieza. Envasado de productos

Envases de PVC para alimentos

El PVC ha sido y es uno de los materiales más estudiados en los envases destinados a contener alimentos.

La variedad de aditivos que posibilitan las distintas adaptaciones del PVC, ha comprometido el estudio de cada uno de ellos en la interacción con los alimentos. Como consecuencia de ello, se han elaborado las "Listas Positivas de Polímeros y Aditivos", que pueden emplearse en el envasado de alimentos, incluidas en legislaciones internacionales.

Se puede usar para el envasado de carnes rojas, pescado, pollo, frutas y hortalizas, fiambres, quesos, condimentos, encurtidos, alimentos secos en polvo, mayonesas, aceites comestibles, vinagre, agua mineral, productos de panadería y pastelería…

### 3.1.4 PET

Lámina apta para contacto con alimentos, compuesta por PET como material base que proporciona a la lámina excelente transparencia y resistencia al impacto.

Características

- Excelentes propiedades barrera a los aromas.
- Fácil termoformado.
- Excelente resistencia al impacto.
- Alta transparencia y brillo

Opciones

Se fabrica principalmente transparente con alto brillo.

Presenta la posibilidad de añadir un film impreso decorativo a la cara externa.

A su vez, se puede fabricar en blanco y negro como colores más utilizados, y también en otros colores.

Aplicaciones

- Envases termoformados para frutas (clam shell), postres, sandwiches
- Vasos termoformados para agua y zumos
- Industria farmaceútica: blisters para medicamentos
- Industria gráfica: planchas para imprimir publicidad
- Blisters para diversos usos
- Postres lácteos

### 3.1.5 PLA

La lámina de PLA (ácido poliláctico) ofrece amplias posibilidades para su aplicación a los envases de refrescos y productos lácteos . Puede ser un envase de película y es termorretráctil. Es una reciente alternativa eco-amigable a base, por ejemplo, de almidón de maíz. A diferencia de las películas a base de petróleo, la película de PLA es natural biodegradable, por lo que el material suele ser de interés para muchos, por razones ambientales.

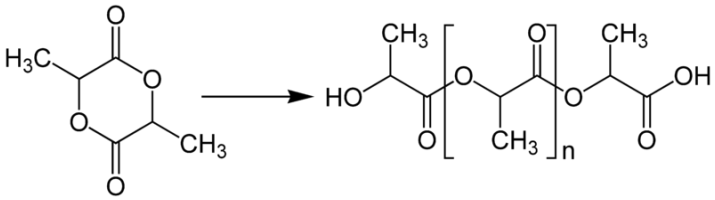



**Imagen 24_Estructura química del PLA.**

### 3.1.6 PE-PET

Lámina multicapa apta para contacto con alimentos, compuesta por PET como material base y PE. Se trata de una lámina considerada de media barrera.

Componentes

PET: le proporciona a la lámina excelente transparencia y resistencia al impacto.

PE: Destaca sus valores de sellabilidad y barrera al vapor de agua.

Características

- Excelentes propiedades barrera a los aromas.
- Fácil termoformado.
- Excelente resistencia al impacto.
- Alta transparencia y brillo
- Buena sellabilidad

Opciones

Se fabrica transparente, blanco o color.

Posibilidad de añadir un film impreso decorativo a la cara externa.

A su vez se puede fabricar en blanco y negro como colores más utilizados, y también en otros colores.

Aplicaciones

Postres, quesos, embutidos, pizzas, pastas frescas con o sin rellenos

Productos cárnicos frescos o curados

Frutos secos

## 3.2 Materiales del proyecto Envactiplás

También se han empleado materiales derivados de la ejecución del proyecto Envactiplas, estudiando sus propiedades antes y después de ser sometidas al proceso de conservación HHP.

Hasta la selección y obtención de los materiales que finalmente han sido empleados en este estudio, se han realizado varias etapas que se detallan a continuación:

### 3.2.1 Análisis de los diferentes compuestos antibacterianos susceptibles de ser incorporados a matrices poliméricas en contacto con alimentos

El desarrollo de esta tarea se ha llevado a cabo mediante la ejecución de dos etapas consecutivas. En primer lugar, se llevó a cabo un estudio del arte de los aditivos con mayor actividad antimicrobiana y con capacidad de ser incorporados en matrices plásticas en contacto con alimentos. A continuación, una vez evaluados todos los aditivos, se seleccionaron los más adecuados y se realizaron una serie de ensayos preliminares a escala laboratorio con el objetivo de poder determinar la estrategia a seguir.

En referencia al estudio bibliográfico llevado a cabo este ha incluido el empleo de las siguientes bases de datos:

- Base de datos de la EFSA y FDA sobre aditivos aceptados en materiales plásticos en contacto alimentario.
- Base de datos de la EFSA y FDA sobre estudios favorables de aditivos empleados en contacto alimentario.
- Base de datos científicas: SciFinder, Scopus y SciDirect.

Tras el estudio llevado a cabo (Abhinav et al.,2013; Herrero et al., 2011; Govaris et al., 2011; Wattanasatcha et al., 2012; Burt et al., 2004; Pereira de Sousa., 2012; Loziene et al., 2007; Lalas et al., 2011; Hayes et al., 2010; Rounds et al., 2013; Valero et al., 2006; Sudjana et al., 2009; Sánchez-Vioque et al., 2013; Zheng et al., 2013; Stefanakis et al., 2013; Lee et al., 2010; De Azeredo et al., 2011; Sousa et al., 2006; Fei et al., 2011; Ahmed et al., 2011; Ahmed et al., 2014; Ponce et al., 2008; Khoufi et al., 2011; Lee et al., 2009; Zbakh et al., 2012; Sudjana et al., 2009; Czerwinska et al., 2012; Zoidou et al., 2014; Tuck et al., 2002; Soni et al., 2006; Marcos et al., 2014; Erdohan et al., 2013; Holley et al., 2005; Solórzano et al., 2012; Cicerale et al., 2012; Dermeche et al., 2013; Uccella et al., 2001; Tajkarimi et al; 2010; Ye et al., 2013; Fernández et al., 2012;

Stanojevic et al., 2009; Pérez et al., 2006; Brody et al., 2002; Appendini et al., 2002; Lepot et al., 2010; Emamifar et al., 2011; Tankhiwale et al., 2011; Vidyasagar et al., 2012; Heshmati et al., 2013; Díez-Pascual et al., 2014; Threepopnatkul et al., 2014; Panea et al., 2014; Fiedot et al., 2014), y atendiendo a las especificaciones y requerimientos técnicos que deben de cumplir los materiales a desarrollar en el proyecto, se consideraron como aditivos de mayor interés el conjunto de compuestos descritos en la tabla 2.

| Aditivo | EFSA | FDA | Estudio positivo | Precio |
|---|---|---|---|---|
| Potassium sorbate (derivados de sorbato) | Si | Si | | 84 € / Kg |
| Sodium benzoate (derivados de benzoate) | Si | Si | | 66 € / Kg |
| Sodium propionate (derivados de propionate) | Si | Si | | 53 € / Kg |
| Nisin | Si | Si | | 42 € / g |
| Natamycin | Si | Si | | 120 € / 100 mg |
| Silver dihydrogen citrate | No | No | Si (FDA) | 83.10 € / 10 g |
| Silver-exchanged zeolite | No | No | | 88.70 € / 25 g |
| Lutein | Si | Si | | 1,215.00€ / 25 g |
| Oleuropeina | No | No | Si (EFSA) | 80 € / 10 mg |
| Resveratrol | No | No | | 140 € / 100 mg |
| Tirosol | No | No | Si (EFSA) | 200 € / 500 g |
| Hydroxitirosol | No | No | Si (EFSA) | 200 € / 100 mg |
| Zinc acetate | Si | Si | | 60 € / 500 g |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Zinc oxide | No | No | Si | 70 € / Kg |

**Tabla 2_ Análisis de aditivos con actividad antimicrobiana y potencial uso en *Food Packaging*.**

Al analizar en detalle el conjunto de compuestos, se observa que hay compuestos de diversa naturaleza que son de interés. De entre todos, son destacables los siguientes grupos:

- Derivados de sorbato, benzoato y propionato. Este grupo de compuestos tienen una mostrada actividad antimicrobiana, tienen elevada estabilidad térmica y muestran cierta compatibilidad química con diversas matrices polimérica. Adicionalmente, están aceptados por la EFSA y su precio es adecuado en usos industriales.

- Citrato de plata y zeolita de plata. Este grupo de compuestos tienen una elevada actividad antibacteriana, sin embargo, a pesar de tener estudios favorables por la EFSA y FDA, en la actualidad no están permitidos en materiales poliméricos en contacto con alimentos y tienen un precio relativamente elevado para uso industrial.

- Tirosol e hidroxitirosol. Este grupo de compuestos tienen una elevada actividad antibacteriana, sin embargo, a pesar de tener estudios favorables por la EFSA y FDA, en la actualidad no están permitidos en materiales poliméricos en contacto con alimentos y tienen un precio relativamente elevado para uso industrial.

- Acetato de zinc y óxido de zinc. Este grupo de compuestos se caracterizan por tener una elevada actividad antibacteriana y ser relativamente económicos. En particular, el acetato de zinc es de especial interés porque está aceptado por la EFSA y FDA. En cuanto al óxido de zinc, aunque no está permitido por la EFSA, sí presenta estudios favorables.

Atendiendo al análisis descrito anteriormente, y teniendo en cuenta los aditivos recogidos en la memoria del proyecto, se llevaron a cabo una serie de ensayos preliminares a escala laboratorio con el objetivo de evaluar la actividad

antibacteriana de los compuestos de mayor interés. En la memoria del proyecto se describe que los agentes activos a emplear son el tirosol, la oleuropeína y el resveratrol, sin embargo, una vez analizado en profundidad los estudios e investigaciones descritas en bibliografía, los ensayos que se han realizado a escala laboratorio, y las especificaciones técnicas de los nuevos materiales que se pretenden desarrollar, se decide seleccionar como aditivos a incorporar en las matrices poliméricas el tirosol, el acetato de zinc, el óxido de zinc y el sorbato potásico. La elección de estos compuestos se hace en base a su elevada actividad antibacteriana, su aceptación o estudios favorables por la EFSA/FDA como aditivos de uso en materiales poliméricos en contacto con alimentos, su procesabilidad mediante extrusión e inyección y su precio. La oleuropeina y el resveratrol se descartaron debido a su baja estabilidad al ser procesados mediante extrusión e inyección, así como por su elevado precio.

En este punto es importante resaltar que el proyecto se ha centrado en el desarrollo de envases que incorporen agentes antibacterianos, descartando agentes con actividad antioxidantes. Esta elección se hace en base a la experiencia de Andaltec y CTAQUA adquirida previamente en el desarrollo del proyecto de I+D ACTIVEOLIVE (Conservación de productos alimentarios altamente perecederos mediante envases activos incorporando compuestos naturales de la industria oleícola - FEDER INNTERCONECTA CDTI ITC-20131023), donde se determinó que el empleo de compuestos con actividad antioxidante no es eficaz en la conservación de pescado, ya que la principal causa de descomposición es la proliferación de bacterias, y no la presencia de procesos de oxidación.

En base a estos criterios, se llevó a cabo un primer estudio de actividad antibacteriana in vitro del tirosol, acetato de zinc, óxido de zinc y sorbato potásico. Para ello se ha elegido una bacteria Gram-positiva (*Listeria innocua*) y una Gram-negativa (*Escherichia coli*). Los ensayos fueron realizados mediante microtitulación, con el objetivo de calcular las concentraciones mínimas

inhibitorias del crecimiento bacteriano tras 24 h de incubación a 37ºC. Tras los ensayos se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- El tirosol muestra una completa inhibición del crecimiento de *E. Coli* a 0.7 % y de *L. Innocua* a 1.4 %.
- El acetato de zinc muestra una buena inhibición para ambas bacterias a una concentración final del 0.25%
- El óxido de zinc muestra una buena inhibición para ambas bacterias a una concentración final del 0.15%
- El sorbato potásico muestra una buena inhibición de *Escherichia coli* al 0.25%, pero no tuvo ningún efecto sobre las listerias, incluso a concentraciones superiores al 1%.

Tras los resultados obtenidos se ha considerado que el tirosol, el acetato de zinc y el óxido de zinc son los mejores agentes activos a incorporar en los envases a desarrollar en el proyecto. El resto de compuestos en principio son descartados en base a su baja actividad, su elevado coste o su baja estabilidad térmica. Este último factor es crítico a la hora de procesar los materiales desarrollados mediante técnicas de transformado de plásticos implantadas a nivel industrial.

### 3.2.2 Obtención de formulaciones agente activo/polímero en forma de masterbatch

La obtención de las formulaciones agente activo/polímero es una etapa imprescindible para la posterior obtención de los films y envases objetivo del proyecto. Para ello, se ha llevado a cabo una metodología que ha permitido obtener los aditivos en un formato adecuado que permitiese su procesado mediante la tecnología de extrusión de film soplado, y además, que los films obtenidos tuviesen una concentración de agente activo bien definida.

La obtención de los diferentes masterbatches se llevó a cabo acorde al siguiente procedimiento. En primer lugar, se realizaron ensayos a escala

laboratorio con el objetivo de determinar la concentración de agente activo óptima del masterbatch, para ello el parámetro crítico que se evaluó fue la cantidad máxima que puede ser incorporada a la matriz polimérica sin que esta pierda sus propiedades plásticas, de modo que pueda ser procesada mediante extrusión-granceado. A continuación, se llevó a cabo un proceso de calibración de los dosificadores de la extrusora, la calibración es necesaria dado que los dosificadores empleados no son gravimétricos, de este modo hay que establecer la relación que existe entre la velocidad de giro del dosificador (rpm) y la masa de aditivo que incorpora. Es importante resaltar que la calibración se tuvo que llevar a cabo para cada uno de los materiales empleados, tanto agentes activos como polímeros, ya que la dosificación depende de diversos factores como son el tamaño de partícula y la naturaleza del compuesto (densidad).

En cuanto a los materiales plásticos empleados, los estudios se han centrado en el polietileno de baja densidad (PE), polipropileno (PP) y ácido poliláctico (PLA). La elección de estas matrices poliméricas se debe a que el PE y PP son dos polímeros derivados del petróleo ampliamente empleados en la industria alimentaria, y el PLA se trata de un polímero biodegradable procedente de recursos renovables de gran interés en la actualidad.

Las concentraciones determinadas como óptimas para los diversos materbatches agente activo/polímero son los que aparecen en la tabla 3:

| Polímero | Agente activo | Concentración (%) |
|---|---|---|
| PE | Tirosol | 5 |
| | Acetato de zinc | 30 |
| | Óxido de zinc | 30 |
| PP | Tirosol | 5 |
| | Acetato de zinc | 10 |

| | | |
|---|---|---|
| | Óxido de zinc | 30 |
| PLA | Tirosol | 5 |
| | Acetato de zinc | |
| | Óxido de zinc | 5 |

**Tabla 3_Forumulaciones agente activo/polímero (masterbatches).**

Una vez optimizadas las concentraciones de los diferentes masterbatches, en función de la naturaleza del agente activo y del polímero, se llevaron a cabo diversos ensayos con el objetivo de optimizar los parámetros de extrusión-granceado que permitiesen obtener los diversos masterbatches. En este punto es importante resaltar que hubo que optimizar las condiciones de procesado de cada uno los masterbatches, ya que en el proceso afectan diversos factores como son: temperatura de procesado, velocidad de usillo, velocidad de dosificación y velocidad de granceado. A continuación, en las tablas 4 a 12, se muestran los parámetros optimizados del proceso de extrusión-granceado para los diferentes masterbatch.

| | |
|---|---|
| Perfil de temperaturas (ºC)* | 70-160-160-160-160-160-170 |
| Velocidad husillo extrusora (rpm) | 150 |
| Velocidad cuchilla granceadora (rpm) | 20 |

**Tabla 4_ Parámetros de extrusión PE/ZnAcOEt (70/30).**

*Las temperaturas hacen referencia a cada una de las resistencias del equipo

| | |
|---|---|
| Perfil de temperaturas (ºC)* | 70-160-170-170-170-170-170 |
| Velocidad husillo extrusora (rpm) | 120 |
| Velocidad cuchilla granceadora (rpm) | 12 |

**Tabla 5_Parámetros de extrusión PE/ZnO (70/30).**

* Las temperaturas hacen referencia a cada una de las resistencias del equipo

| | |
|---|---|
| Perfil de temperaturas (ºC)* | 70-160-160-160-160-160-170 |
| Velocidad husillo extrusora (rpm) | 170 |
| Velocidad cuchilla granceadora (rpm) | 13 |

**Tabla 6_ Parámetros de extrusión PE/Tirosol (95/5).**

* Las temperaturas hacen referencia a cada una de las resistencias del equipo

| | |
|---|---|
| Perfil de temperaturas (ºC)* | 90-130-130-130-130-130-140 |
| Velocidad husillo extrusora (rpm) | 350 |
| Velocidad cuchilla granceadora (rpm) | 50 |

**Tabla 7_ Parámetros de extrusión PLA/ ZnAcOEt (97/3).**

* Las temperaturas hacen referencia a cada una de las resistencias del equipo

| | |
|---|---|
| Perfil de temperaturas (ºC)* | 90-135-135-135-135-135-140 |
| Velocidad husillo extrusora (rpm) | 140 |
| Velocidad cuchilla granceadora (rpm) | 50 |

**Tabla 8_ Parámetros de extrusión PLA/ ZnO (95/5).**

* Las temperaturas hacen referencia a cada una de las resistencias del equipo

| | |
|---|---|
| Perfil de temperaturas (ºC)* | 90-135-135-135-135-135-140 |
| Velocidad husillo extrusora (rpm) | 280 |
| Velocidad cuchilla granceadora (rpm) | 45 |

**Tabla 9_ Parámetros de extrusión PLA/Tirosol (95/5).**

* Las temperaturas hacen referencia a cada una de las resistencias del equipo

| | |
|---|---|
| Perfil de temperaturas (ºC)* | 90-135-140-145-145-145-145 |
| Velocidad husillo extrusora (rpm) | 250 |
| Velocidad cuchilla granceadora (rpm) | 22 |

**Tabla 10_Parámetros de extrusión PP/ ZnAcOEt (90/10).**

* Las temperaturas hacen referencia a cada una de las resistencias del equipo

| | |
|---|---|
| Perfil de temperaturas (ºC)* | 90-170-170-170-170-170-170 |
| Velocidad husillo extrusora (rpm) | 150 |
| Velocidad cuchilla granceadora (rpm) | 18 |

**Tabla 11_ Parámetros de extrusión PP/Zn0 (70/30).**

* Las temperaturas hacen referencia a cada una de las resistencias del equipo

| | |
|---|---|
| Perfil de temperaturas (ºC)* | 80-130-130-130-130-135-135 |
| Velocidad husillo extrusora (rpm) | 170 |
| Velocidad cuchilla granceadora (rpm) | 25 |

**Tabla 12_ Parámetros de extrusión PP/Tirosol (95/5).**

* Las temperaturas hacen referencia a cada una de las resistencias del equipo

Una vez llevado a cabo el proceso de extrusión-granceado, las formulaciones agente activo/polímero fueron obtenidas en forma de granza. En total, se prepararon aproximadamente 3 kg de cada uno de los masterbatches. A continuación, se muestran las granzas obtenidas a partir de los parámetros previamente optimizados (ver imágenes posteriores 25, 26 y 27).

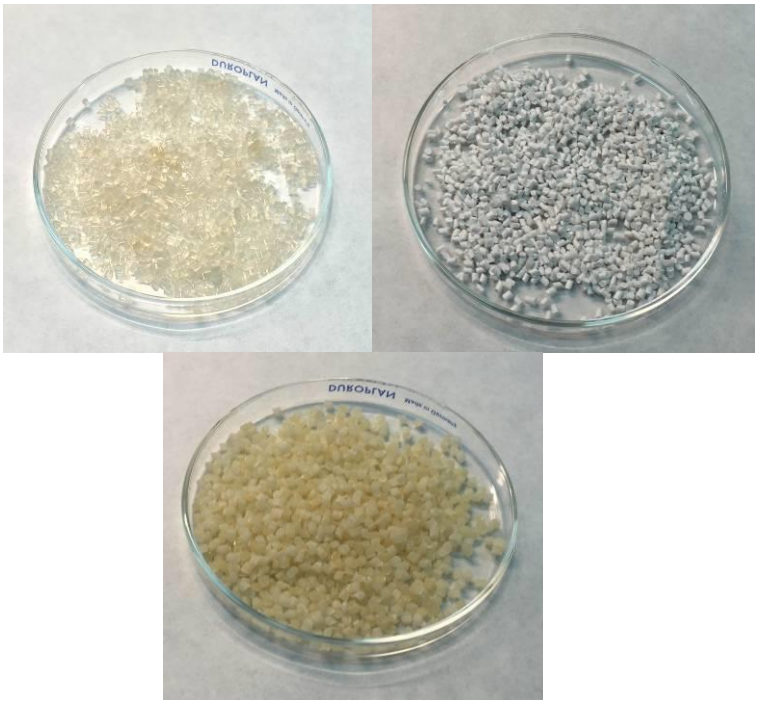


**Imagen 25_ Masterbatch PE/ ZnAcOEt (70/30), PE/ZnO(70/30), PE/Tirosol(95/5).**

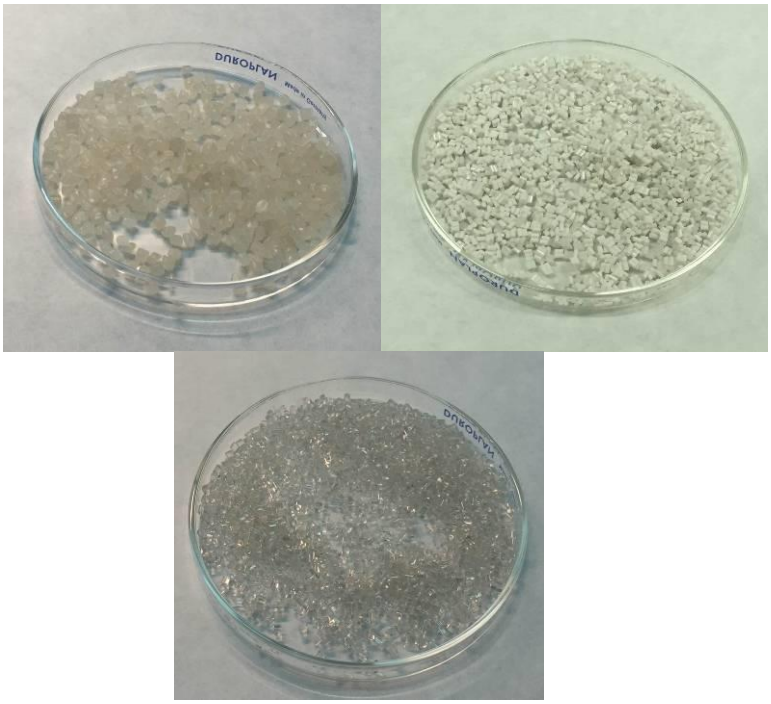


**Imagen 26_ Masterbatch PLA/ ZnAcOEt (97/3), PLA/ZnO (95/5), PLA/Tirosol (95/5).**

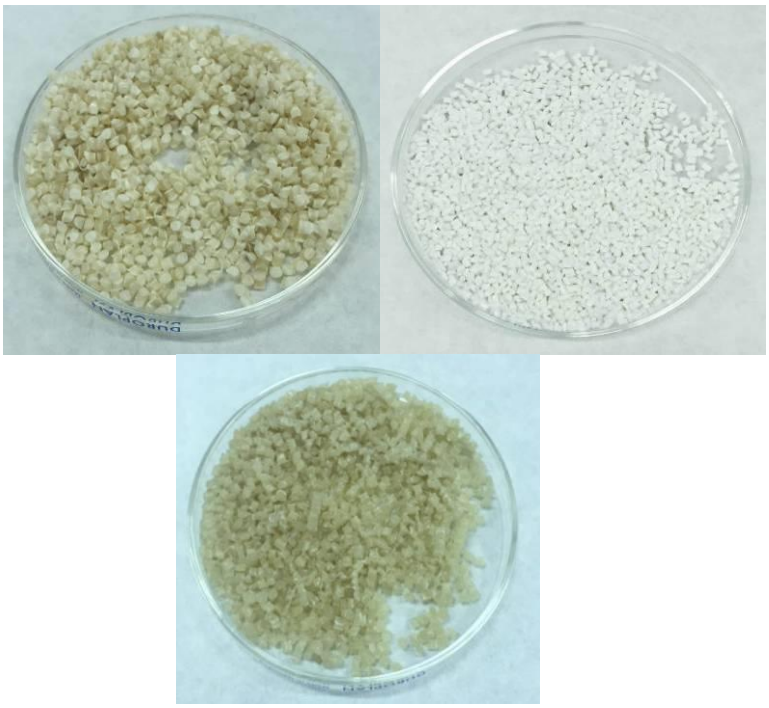


**Imagen 27_ Masterbatch PP/ ZnAcOEt (90/10), PP/ZnO (70/30), PP/Tirosol (95/5).**

Adicionalmente a los materbatchs polímero/agente activo previamente obtenidos, se prepararon masterbatches polímero/ácido esteárico y polímero/estearato de calcio. Ambos compuestos se caracterizan por ser capaces de mejorar la dispersión de determinados compuestos en diversas matrices plásticas, permitiendo por un lado obtener materiales más homogéneos, y por otro lado favorecer la migración de los compuestos activos hacia la superficie, aumentando así la cantidad de activo en contacto con el alimento. Además, es importante destacar que ambos compuestos están aceptados por la EFSA para su uso en materiales plásticos en contacto con alimentos.

El desarrollo de esta estrategia implica la optimización de la concentración de ácido esteárico y estearato de calcio, así como la puesta a punto de la obtención de un masterbatch y procesado mediante las tecnologías de extrusión y extrusión de film soplado. De este modo, se desarrollaron masterbatches PE/ácido esteárico y PE/estearato de calcio al 30% (imagen 28) con el fin de poder evaluar su comportamiento.

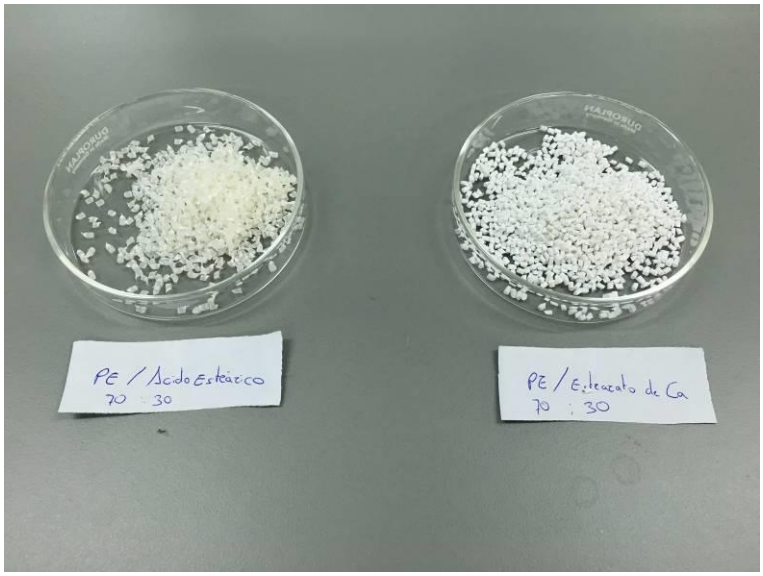



**Imagen 28_Masterbatch PE/ácido esteárico (70/30) y Masterbatch PE/estearato de calcio (70/30).**

A continuación (tablas 13-14), se muestran los parámetros optimizados del proceso de extrusión-granceado de los masterbatches de PE/ácido esteárico y PE/estearato.

| | |
|---|---|
| Perfil de temperaturas (ºC)* | 90-140-160-160-160-165-170 |
| Velocidad husillo extrusora (rpm) | 150 |
| Velocidad cuchilla granceadora (rpm) | 20 |

**Tabla 13_ Parámetros de extrusión PE/ácido esteárico (70/30).**

*Las temperaturas hacen referencia a cada una de las resistencias del equipo

| | |
|---|---|
| Perfil de temperaturas (ºC)* | 90-140-170-170-170-170-175 |
| Velocidad husillo extrusora (rpm) | 150 |
| Velocidad cuchilla granceadora (rpm) | 20 |

**Tabla 14_ Parámetros de extrusión PE/estearato de calcio (70/30).**

* Las temperaturas hacen referencia a cada una de las resistencias del equipo

### 3.2.3 Obtención de film activo mediante extrusión soplado

La obtención de los diferentes films se llevó a cabo acorde al siguiente procedimiento. En primer lugar, se realizaron ensayos a nivel laboratorio con el objetivo de evaluar la cantidad máxima de agente activo que puede ser adicionado al material plástico sin que este pierda su procesabilidad mediante extrusión soplado. En este punto, se analizó el comportamiento y propiedades del material plástico al incorporar el agente activo, así como sus propiedades de procesado y capacidad de ser empleado en la obtención de un film. Una vez determinada la cantidad máxima de agente activo que puede ser adicionado al film, se estableció un rango de concentraciones óptimas con el objetivo de determinar la actividad antibacteriana de diferentes films dentro de un rango de concentraciones de procesabilidad. En la tabla 15, se muestran las diferentes formulaciones de los films activos obtenidos mediante la tecnología de extrusión de film soplado.

| Polímero | Agente activo | Concentración de agente activo (%) |
|---|---|---|
| PE | Tirosol | 1 – 5 |
| | Acetato de zinc | 1 – 5 |
| | Óxido de zinc | 1 - 5 – 10 |
| PP | Tirosol | 1 – 5 |
| | Acetato de zinc | 1 – 5 |
| | Óxido de zinc | 1 - 5 – 10 |
| PLA | Tirosol | 1 - 3 – 5 |
| | Acetato de zinc | 0.5 |
| | Óxido de zinc | 0.1 – 0.5 – 1 |

**Tabla 15_ Formulaciones de los films activos obtenidos mediante extrusión soplado.**

Una vez determinadas las formulaciones agente activo/polímero de los films a obtener, se llevaron a cabo diversos ensayos con el objetivo de optimizar los parámetros de procesado del equipo de extrusión soplado. De este modo hubo

que optimizar la temperatura de extrusión, la velocidad del usillo, la velocidad de la calandra y el flujo de aire. Los parámetros óptimos para la obtención de los films, en función del agente activo empleado se muestran a continuación (tablas 16 a 23).

| | |
|---|---|
| Perfil de temperaturas (ºC)* | 170-170-170-170 |
| Frecuencia giro husillo extrusora (Hz) | 32 |
| Frecuencia giro calandra (Hz) | 5 |

**Tabla 16_ Parámetros de extrusión de film soplado empleados en la obtención de formulaciones PE/ZnAcOEt y PE/Tirosol.**

*Las temperaturas hacen referencia a cada una de las resistencias del equipo

| | |
|---|---|
| Perfil de temperaturas (ºC)* | 175-175-175-175 |
| Frecuencia giro husillo extrusora (Hz) | 37 |
| Frecuencia giro calandra (Hz) | 4 |

**Tabla 17_ Parámetros de extrusión de film soplado empleados en la obtención de formulaciones PE/ZnO.**

*Las temperaturas hacen referencia a cada una de las resistencias del equipo

| | |
|---|---|
| Perfil de temperaturas (ºC)* | 140-140-140-140 |
| Frecuencia giro husillo extrusora (Hz) | 24 |
| Frecuencia giro calandra (Hz) | 10 |

**Tabla 18_ Parámetros de extrusión film soplado empleados para la obtención de PLA/ZnAcOEt (0.5%).**

*Las temperaturas hacen referencia a cada una de las resistencias del equipo

| | |
|---|---|
| Perfil de temperaturas (ºC)* | 135-135-140-140 |
| Frecuencia giro husillo extrusora (Hz) | 25 |

| | |
|---|---|
| Frecuencia giro calandra (Hz) | 7 |

**Tabla 19_ Parámetros de extrusión film soplado empleados para la obtención de PLA/ZnO (1%).**

*Las temperaturas hacen referencia a cada una de las resistencias del equipo

| | |
|---|---|
| Perfil de temperaturas (ºC)* | 145-145-145-145 |
| Frecuencia giro husillo extrusora (Hz) | 25 |
| Frecuencia giro calandra (Hz) | 7 |

**Tabla 20_ Parámetros de extrusión film soplado empleados para la obtención de PLA/ZnO (0.5%).**

*Las temperaturas hacen referencia a cada una de las resistencias del equipo

| | |
|---|---|
| Perfil de temperaturas (ºC)* | 140-140-140-140 |
| Frecuencia giro husillo extrusora (Hz) | 24 |
| Frecuencia giro calandra (Hz) | 7 |

**Tabla 21_ Parámetros de extrusión film soplado empleados para la obtención de PLA/ZnO (0.1%).**

*Las temperaturas hacen referencia a cada una de las resistencias del equipo

| | |
|---|---|
| Perfil de temperaturas (ºC)* | 150-150-145-150 |
| Frecuencia giro husillo extrusora (Hz) | 27 |
| Frecuencia giro calandra (Hz) | 7 |

**Tabla 22_ Parámetros de extrusión film soplado empleados para la obtención de PLA/Tirosol (1%,3%,5%).**

*Las temperaturas hacen referencia a cada una de las resistencias del equipo

| | |
|---|---|
| Perfil de temperaturas (ºC)* | 260-260-260-260 |
| Frecuencia giro husillo extrusora (Hz) | 27 |

| | |
|---|---|
| Frecuencia giro calandra (Hz) | 7 |

**Tabla 23_ Parámetros de extrusión film soplado empleados para la obtención PP/ZnO, PP/ZnAcOEt, PP/Tirosol.**

*Las temperaturas hacen referencia a cada una de las resistencias del equipo

A continuación, se muestran las imágenes (imagen 29 a 37) de los films obtenidos con los parámetros mostrados anteriormente.




**Imagen 29_ Films PE/ZnAcOEt (1%, 5%).**




**Imagen 30_ Films PE/ZnO (1%, 5%, 10%).**




**Imagen 31_ Films PE/Tirosol (1%, 5%).**



**Imagen 32_ Film PLA/ZnAcOEt (0.5%).**

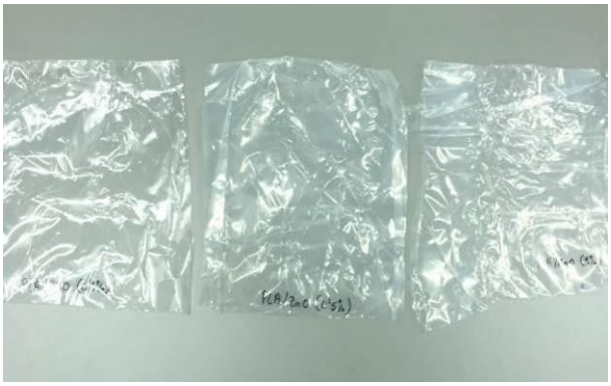


**Imagen 33_ Films PLA/ZnO (1%,0.5%, 0.1%).**



**Imagen 34_ Films PLA/Tirosol (1%, 3%, 5%).**

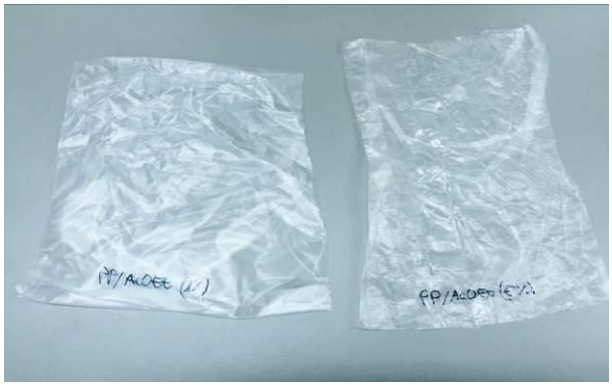


**Imagen 35_ Films PP/ZnAcOEt (1%, 5%).**

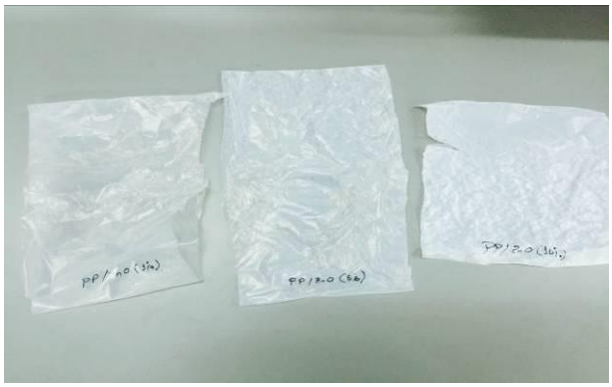


**Imagen 36_ Films PP/ZnO (1%, 5%, 10%).**

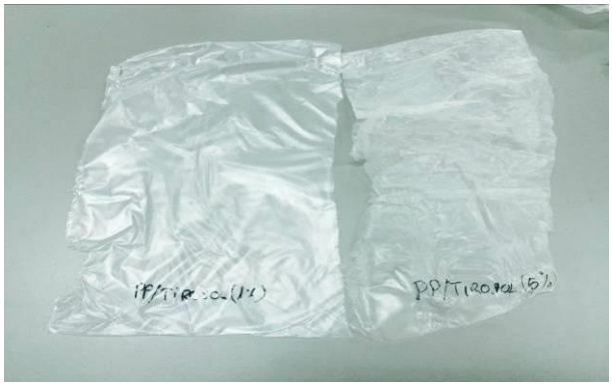


**Imagen 37_Films PP/Tirosol (1%, 5%).**

Una vez optimizados los parámetros de procesado de cada una de las formulaciones agente activo/polímero, se observó que el PLA es el material polimérico con mayor dificultad de procesado. Esto es consecuencia de las propiedades intrínsecas del PLA, que hacen que el PLA requiere en condiciones normales aditivos especiales (plastificantes) que mejoren su procesado mediante extrusión soplando.

Adicionalmente, una vez analizada la actividad antimicrobiana de los films obtenidos anteriormente, y observar que estos presentan poca o nula actividad (ver apartado *1.2.1.8. Análisis y evaluación de la actividad antibacteriana de los materiales obtenidos*), se decide obtener films que incorporan en la formulación ácido esteárico y estearato de calcio. De este modo, una vez determinado que las formulaciones de PE/ZnO son aquellas que muestran mayores indicios de actividad, se obtuvieron films con las formulaciones PE/ZnO/ácido esteárico (90:5:5), film PE/ZnO/estearato de calcio (90:5:5), PE/Acetato de Zn/ácido esteárico (98:1:1), film PE/Acetato de Zn/estearato de calcio (98:1:1), PE/tirosol/ácido esteárico (90:5:5) y film PE/tirosol/estearato de calcio (90:5:5) (imagen 38).



**Imagen 38_ Film PE/ZnO/ácido esteárico (90:5:5) y film PE/ZnO/estearato de calcio (90:5:5).**

### 3.2.4 Caracterización químico-física. Formulaciones polímero/agente activo.

Las diversas formulaciones agente activo/polímero fueron caracterizadas mediante DSC y microscopía SEM. El objetivo fue llevar a cabo una caracterización que permita determinar la integración de los agentes activos en la matriz polimérica, así como observar variaciones en las propiedades química-físicas del agente activo y del material polimérico una vez sometidos a los procesos de extrusión-granceado y extrusión de film soplado.

## 3.2.5 Ensayos de actividad antibacteriana de los plásticos activados

### *3.2.5.1 Cepas bacterianas*

Se emplearon las siguientes cepas bacterianas (suministradas todas ellas por la Colección Española de Cultivos Tipo (CECT, Burjasot, Valencia): *Listeria monocytogenes* (cepas CECT 4032, CECT 911, CECT 936 y CECT 940), Listeria innocua (CECT 4030), *Staphylococcus aureus* CECT 976, *Escherichia coli* CECT 4783, *Salmonella enterica* (cepas CECT 915, CECT 916, CECT 4000 y CECT 4300) y *Pseudomonas fluorescens* CECT 378. Para la preparación de los inóculos, las cepas se cultivaron durante la noche a 37 ºC en caldo de tripticasa de soja (TSB, Scharlab, Barcelona) y se diluyeron cien veces en solución salina estéril. Los cultivos diluidos se extendieron con un hisopo de algodón estéril sobre placas de agar TSA y las placas se dejaron secar a temperatura ambiente durante 15 min.

### *3.2.5.2 Activación y ensayo de los recubrimientos activos*

Los films fueron activados en la empresa mediante por extrusión (extrusora SJH-20, Siepla Ingenieria, S.L., Barcelona) con óxido de zinc, acetato de zinc o sorbato potásico o no. También se utilizaron películas de LDPE sin ninguna activación previa por extrusión para la activación superficial con tirosol, ácido p-hidroxibenzoico y ácido láctico (todos de Sigma-Aldrich, Madrid, España). Para la activación de la superficie, se cortaros trocitos de las láminas de LDPE (10 x 10 cm) y se colocaron una placa de vidrio estéril. Luego, se depositó 1 ml de la solución de recubrimiento sobre la superficie de la película y se extendió uniformemente usando una pipeta de plástico estéril de 5 ml. Las películas revestidas se dejaron secar durante 2 h en una cabina de bioseguridad (Telstar, Madrid). Para el ensayo de la actividad antimicrobiana, las películas se cortaron en condiciones asépticas como círculos (aproximadamente 1 cm de diámetro) o cuadrados (aproximadamente 1 x 1 cm) y se depositaron en placas de agar sembradas con cultivos previamente crecidos durante la noche de las cepas bacterianas diana como se describe anteriormente, con el lado de la película

activado en contacto con la superficie del agar. Las placas se incubaron a 37 ºC durante 24 h y se inspeccionaron en busca de zonas de inhibición del crecimiento alrededor de la película. Cuando no se detectaron zonas de inhibición del crecimiento, las películas se retiraron con pinzas estériles y las placas se inspeccionaron para detectar la presencia de inhibición del crecimiento debajo de la película. La actividad antibacteriana se registró como - (sin actividad), +/- (zonas de inhibición turbias debajo de la película activada), + (zonas de inhibición claras debajo de la película activada), ++ (zonas de inhibición claras que se extienden de 2 a 5 mm desde el borde de la película activada) o +++ (zonas de inhibición claras que se extienden> 5 mm desde el borde de la película activada).

#### *3.2.5.3 Ensayo de películas activadas en sistemas alimentarios*

Para preparar bolsas de plástico se utilizaron láminas de polietileno (10 x 10 cm) activadas con óxido de zinc al 5% mediante extrusión o activadas en superficie con tirosol al 2,5% o bien con una combinación de tirosol al 1,5% más ácido p-hidroxibenzoico al 0,5%. Los alimentos utilizados para el ensayo (dorada, salmón ahumado y atún ahumado) fueron adquiridos en supermercados locales. A partir de las piezas de pescado se prepararon porciones (aproximadamente 2,0 x 2,0 x 0,5 cm). Las porciones de dorada fueron inoculadas con 10 µl de un cultivo overnight de *L. innocua* CECT 4030 diluido 100 veces en solución salina estéril. Las muestras de salmón ahumado y atún ahumado fueron inoculadas en superficie con 10 µl de un cóctel de cepas de *L. monocytogenes* (CECT 4032, CECT 911, CECT 936 y CECT 940) o de *S. enterica* (CECT 915, CECT 916, CECT 4000 y CECT 4300) preparado mezclando volúmenes iguales de diluciones de 1/1000 a partir de los cultivos overnight correspondientes. Las porciones de alimento se dejaron secar a temperatura ambiente en una cabina de bioseguridad durante 30 minutos antes de envasarlas al vacío en las bolsas de plástico activadas. Se prepararon dos réplicas independientes (cada una de ellas por triplicado) para cada alimento. Los alimentos se almacenaron durante 7 días a 10 ºC en una incubadora refrigerada mediante el sistema Peltier (Memmert GmbH,

Schwabach, Alemania). A los tiempos de incubación deseados, se retiraron las bolsas (por triplicado) y se combinó el contenido de las mismas y se homogeneizó con 10 ml de agua de peptona tamponada. El homogeneizado resultante se diluyó en serie en solución salina estéril y se sembró por triplicado en agar PALCAM con suplemento (Scharlab) para la determinación de Listeria y agar verde brillante (Scharlab) para la determinación de Salmonella. Se utilizó el número promedio de colonias obtenido después de 24-48 h de incubación de las placas a 37 ºC para calcular la concentración de células viables (expresada como Log10 unidades formadoras de colonias (UFC) / g).

#### *3.2.5.4 Análisis estadístico*

Los datos promedio ± desviaciones estándar de las réplicas se determinaron con el programa Excel (Microsoft Corp., EE. UU.). Se realizó una prueba t pareada en el intervalo de confianza del 95% con Statgraphics Plus versión 5.1 (Statistical Graphics Corp, EE. UU.), Con el fin de determinar la significación estadística de los datos.

## 3.3 EQUIPAMIENTO DE ALTAS PRESIONES HIDROSTÁTICAS

El equipo que se ha empleado para realizar las pruebas piloto a dichos materiales ha sido el que se encuentra en las instalaciones de la Universidad de Jaén y que pertenece al grupo de Microbiología de alimentos del Área de Microbiología (Departamento de Ciencias de la Salud).

Se muestran a continuación algunas imágenes (imagen 39, 40 y 41).




**Imagen 39_Vaso de tratamiento.**



**Imagen 40_Unidad de control.**



**Imagen 41_Unidad de bombas.**

Las muestras tratadas por altas presiones se procesaron en un ***equipo*** Stansted Fluid Power High Pressure, modelo "Iso-Lab System ***FPG9400.***922", U.K. Este modelo trabaja a una presión máxima de 700 MPa (7000 Bar). El equipo se compone de:

- Canasta para muestras de 80 mm de diámetro × 50 cm de altura, donde se introducen las muestras para su tratamiento con alta presión.
- Cilindro de presión de doble cara y de acero forjado en níquel; donde se aloja la solución acuosa estabilizante.
- Cámara de descompresión.
- Bomba de precarga intensificadora Stansted TC10W-0812 y otra bomba electro-hidráulica Stansted TC40H-1412. Fluido conductor de la bomba hidráulica Shell Tellus 22T.

- Fluidos de trabajo: el medio acuoso o agente presurizante utilizado fue agua destilada con un pequeño porcentaje (del 5%) de propilenglicol. La mezcla sirve como estabilizante (anticongelante) para evitar que el agua destilada se congele en el interior de la máquina y ocasione problemas.
- Rango de temperatura: el equipo trabaja a temperatura ambiente entre 23 y 27 ºC.

## 3.4 METODOLOGÍA DE CONSERVACIÓN Y ENSAYO

A continuación, se introduce el método de conservación de alimentos al que han sido sometidos los distintos materiales de envases plásticos alimentarios, así como los diferentes ensayos que se le han practicado a éstos, tanto antes como después de haber sido sometidos a dicho proceso. Seguidamente, se procede a profundizar en cada uno de ellos.

Para conservar los alimentos, se ha empleado un método en el que la utilización de conservantes y colorantes es nula. Se trata, como ya se ha mencionado anteriormente, del método de conservación por altas presiones hidrostáticas (HHP), método que, aunque presenta un elevado coste de inversión por parte de las industrias, se está abriendo hueco, poco a poco, debido a sus enormes ventajas.

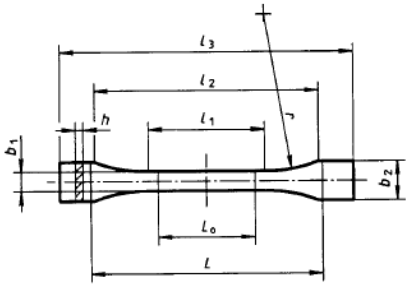
Para la consecución de la prueba, las diferentes muestras de material plástico objeto de estudio fueron cortadas con unas dimensiones acordes con la capacidad de la máquina e introducidas en un film, que a continuación se termoselló, para que las muestras no sufrieran otros deterioros ni alteraciones características del propio ensayo.

A continuación, se introdujeron las muestras en la cámara del vaso de tratamiento para la aplicación de la presión y se sometieron a 680 MPa durante 8 minutos. Una vez transcurrido el tiempo, se procedió a retirar las muestras y comenzar con las pruebas de laboratorio.

Para determinar las propiedades mecánicas de los materiales, se han realizado ensayos de tracción según las normas UNE-EN ISO 527-1, y UNE-EN ISO 527-3. El equipo utilizado para el ensayo de tracción fue una Máquina Universal de Ensayos marca Tinius Olsen, con células de carga de 100 N y 10KN.

Las probetas utilizadas han sido aquellas cuyas dimensiones se ajustan a la normativa de los ensayos realizados. Se han utilizado:

- Probetas de tracción tipo 1BA según la norma UNE-EN ISO 527-3 (ver imagen 42). Han sido obtenidas por mecanizado a partir de las muestras de partida.




Medidas en milímetros

| | Tipo de probeta | 1BA | 1BB |
|---|---|---|---|
| $l_3$ | Longitud total | ≥ 75 | ≥ 30 |
| $l_1$ | Longitud de la zona paralela estrecha | 30 ± 0,5 | 12 ± 0,5 |
| $r$ | Radio | ≥ 30 | ≥ 12 |
| $l_2$ | Distancia entre zonas paralelas anchas | 58 ± 2 | 23 ± 2 |
| $b_2$ | Anchura en los extremos | 10 ± 0,5 | 4 ± 0,2 |
| $b_1$ | Anchura en la zona estrecha | 5 ± 0,5 | 2 ± 0,2 |
| $h$ | Espesor | ≥ 2 | ≥ 2 |
| $L_0$ | Distancia entre marcas | 25 ± 0,5 | 10 ± 0,2 |
| $L$ | Distancia inicial entre mordazas | $l_2 \overset{+2}{0}$ | $l_2 \overset{+1}{0}$ |

**Imagen 42_ Probeta tipo 1BA para ensayos de tracción según la norma UNE-EN ISO 527-2. Tomada de la norma UNE-EN ISO 527-2.**

En todos los casos, las probetas sometidas a ensayo estaban exentas de torsión y presentaban superficies paralelas recíprocamente perpendiculares. Las superficies y los bordes estaban exentos de rayas, oquedades, rechupados y rebabas. El cumplimiento de estos requisitos se controló mediante observación visual de la rectitud de los bordes, de la perpendicularidad y de la lisura y por la

medida con calibres micrométricos. Las probetas que presentaban cualquier falta, observable o medible, de uno o varios de estos requisitos, se eliminaron o mecanizaron a las dimensiones y a la forma correctas antes del ensayo. Todas las superficies de las probetas estaban libres de defectos visibles, rayas u otras imperfecciones.

Una vez preparadas cada tipo de probetas, se dimensionaron y se almacenaron en una estufa a 40 ºC, con el fin de acondicionarlas para evitar alguna posible alteración.

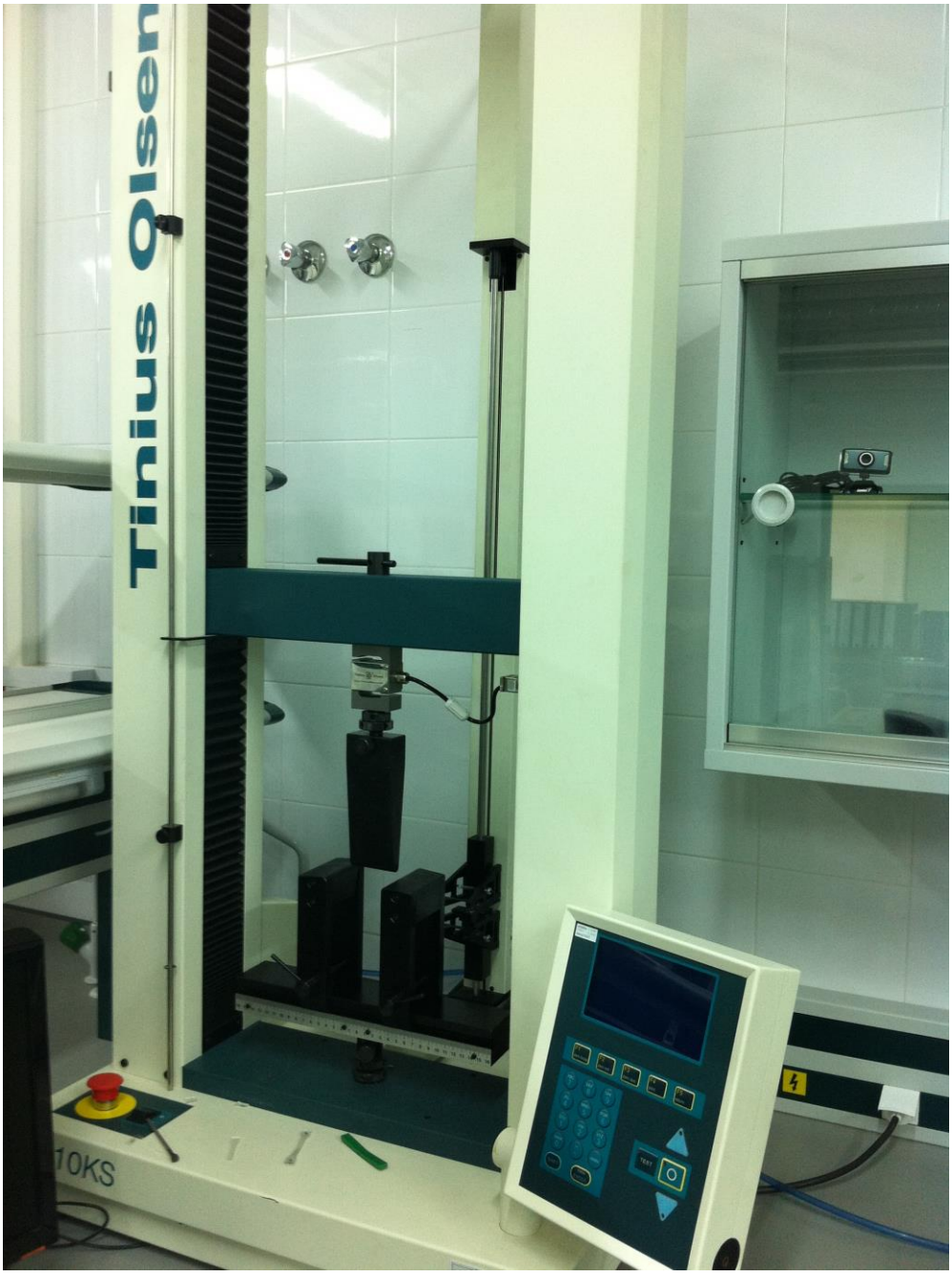



**Imagen 43_Equipo de tracción.**

Para determinar la transmisión de la luz se utilizó un espectrofotómetro de color (colorímetro) marca X-rite, modelo color i7.

Para ello, se introdujo la muestra de unas dimensiones determinadas según especificaciones en el colorímetro y se procedió a la medición de la transmisión del color antes y después del tratamiento de HHP.




**Imagen 44_Espectrofotómetro de color.**

Para determinar el grado de permeabilidad al oxígeno, se empleó un equipo marca Labthink con capacidad para la determinación en muestras en formato lámina o botella. El ensayo se realizó según la Norma ISO 15105-1:2007. Plásticos. Películas y láminas. Determinación de la velocidad de transmisión de gas.

La muestra, mecanizada con un útil específico para tal fin en forma esférica, según especifica la norma de ensayo, se introdujo en el compartimento destinado para la determinación del paso de oxígeno a través.

El fundamento de la técnica es el siguiente: el oxígeno puro fluye en una de las caras del film, mientras que el nitrógeno puro por la otra cara. Las moléculas de oxígeno que atraviesan el film son conducidas por el nitrógeno hasta el sensor. Se determina la transmisión de oxígeno, analizando la concentración del

oxígeno detectada por el sensor. En los envases, el nitrógeno fluye en el interior, mientras que el aire u oxígeno puro circulan por el exterior.

La duración del ensayo suele ser de unos dos días para muestras en forma de lámina y de unos 4 días para muestras en forma de envase o botella. La mayor parte de este tiempo transcurre purgando el equipo para que éste quede libre de oxígeno. Para ello, se pasa una corriente de nitrógeno por las diferentes cavidades de forma que se elimine todo el oxígeno residual.

El equipo utilizado se encuentra en las instalaciones del Centro Tecnológico del Plástico Andaltec y es el que se muestra a continuación:

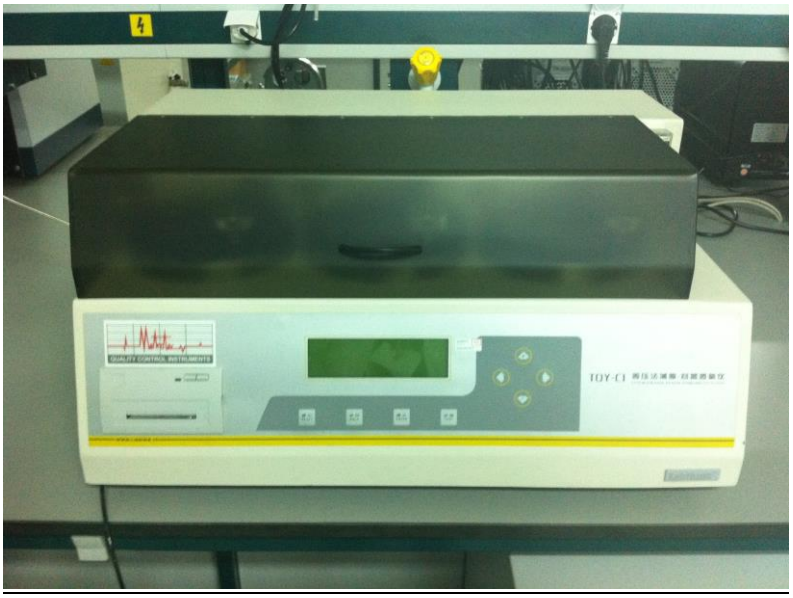


**Imagen 45_Permeabilímetro al oxígeno.**

Para determinar cualquier variación que hubiese sufrido el material tras el proceso en su estructura química se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo marca Bruker, modelo Tensor 27.

El equipo mide en la franja del infrarrojo cercano y posee un ATR para poder medir materiales sólidos directamente situándolos en el aparato, sin necesidad de acondicionamiento previo de la muestra de ensayo.

Para ello, se estableció una comparativa entre la muestra antes y después del proceso para observar cualquier cambio producido en su espectro, como aparición de nuevos picos característicos, alteraciones inesperadas en la estructura, degradación del material, biodegradabilidad, …

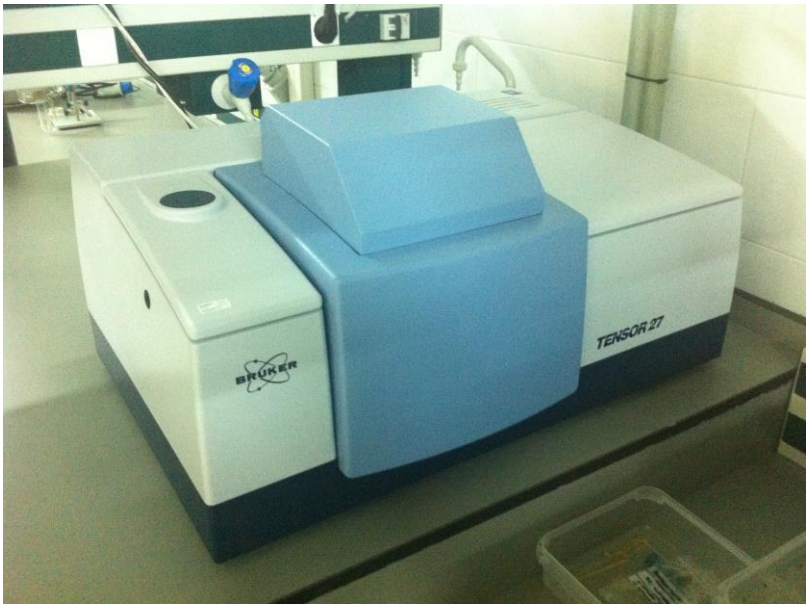



**Imagen 46_Espectrofotómetro infrarrojo medio.**

Para determinar, en un envase que contiene al alimento las sustancias que migran del material plástico al alimento, se realiza un ensayo de migración de volátiles.

En el laboratorio la forma de determinar el límite de migración global en alimentos se realiza mediante las normativas UNE-EN ISO 1186:2OO2 en sus apartados 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13 y suele tratarse de un ensayo muy complejo.

El laboratorio del Centro Tecnológico del Plástico está acreditado por ENAC según la norma ISO 17025 como laboratorio para la realización de dichos ensayos de migración global en plásticos según las normas UNE-EN ISO 1186-1_Materiales y artículos plásticos en contacto con productos alimenticios, Guía para la elección de condiciones y métodos de ensayo para la migración global, UNE-EN ISO 1186-2 _Métodos de ensayo para la migración global en aceite de

oliva por inmersión total y UNE-EN ISO 1186-3_Métodos de ensayo para la migración global en simuladores de alimentos acuosos por inmersión total.

Según especifican dichas normas, las muestras de los envases o materiales de los que provienen se pondrán en contacto mediante inmersión total durante un tiempo y temperatura determinados en unos simulantes alimentarios. Estos pueden tratarse de 2 tipos diferentes (y que más adelante se detallarán): simulantes acuosos o grasos.

En base a la normativa y al Reglamento europeo (UE) 10/2011 sobre materiales plásticos en contacto con alimentos, el envase, según se haya diseñado para un uso u otro y, dependiendo del alimento que se presuma vaya a contener en un futuro, se le realizarán las pruebas en un simulante/s o en otro/s y bajo unas condiciones determinadas.

Debido a la versatilidad de las muestras que se han utilizado, las condiciones de este ensayo han sido diferentes para cada una de ellas y se detallarán más profundamente en el apartado 4.

El procedimiento operatorio general seguido para cada uno de ellos, es el siguiente:

MÉTODO A - MIGRACIÓN GLOBAL EN SIMULADORES DE ALIMENTOS ACUOSOS POR INMERSIÓN TOTAL EN UN HORNO, EN UNA INCUBADORA O EN UN REFRIGERADOR

PROCEDIMIENTO TÉCNICO

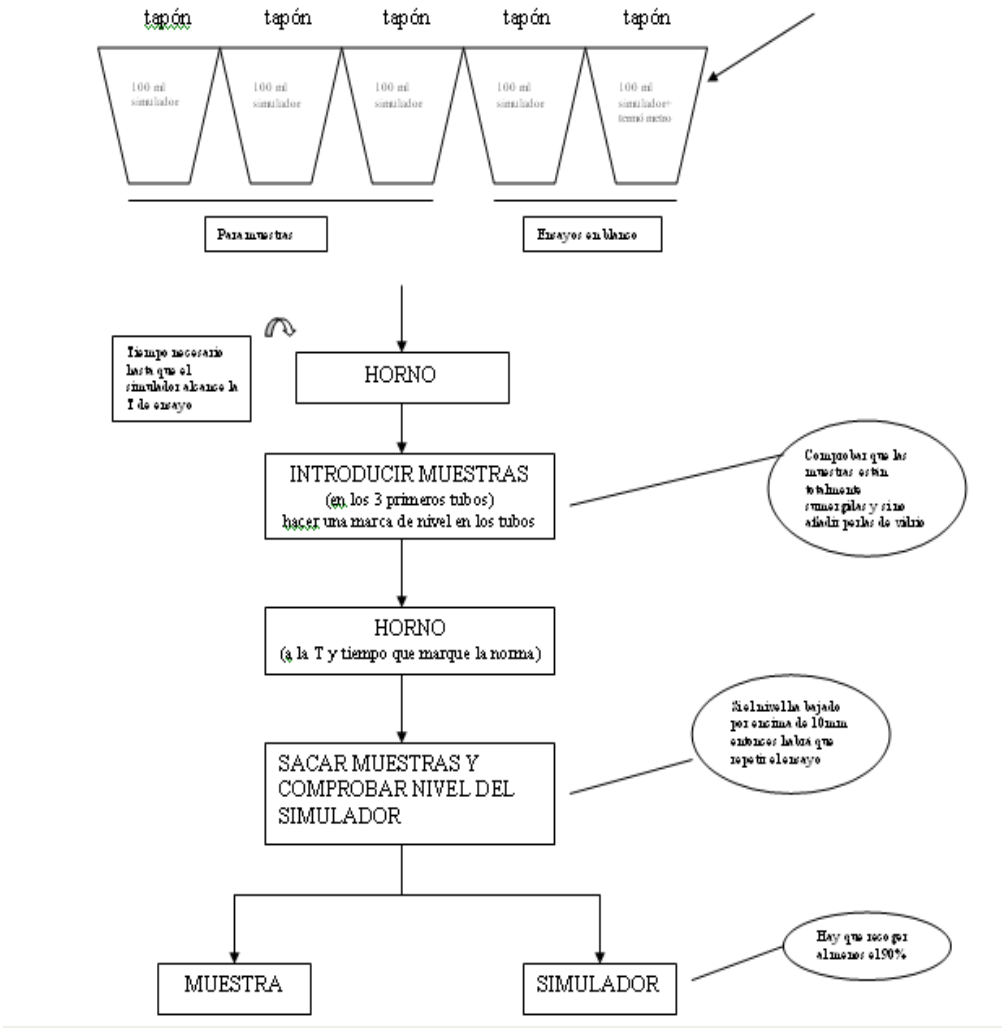
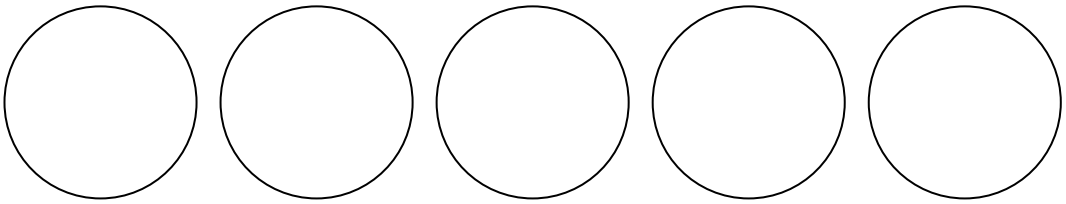


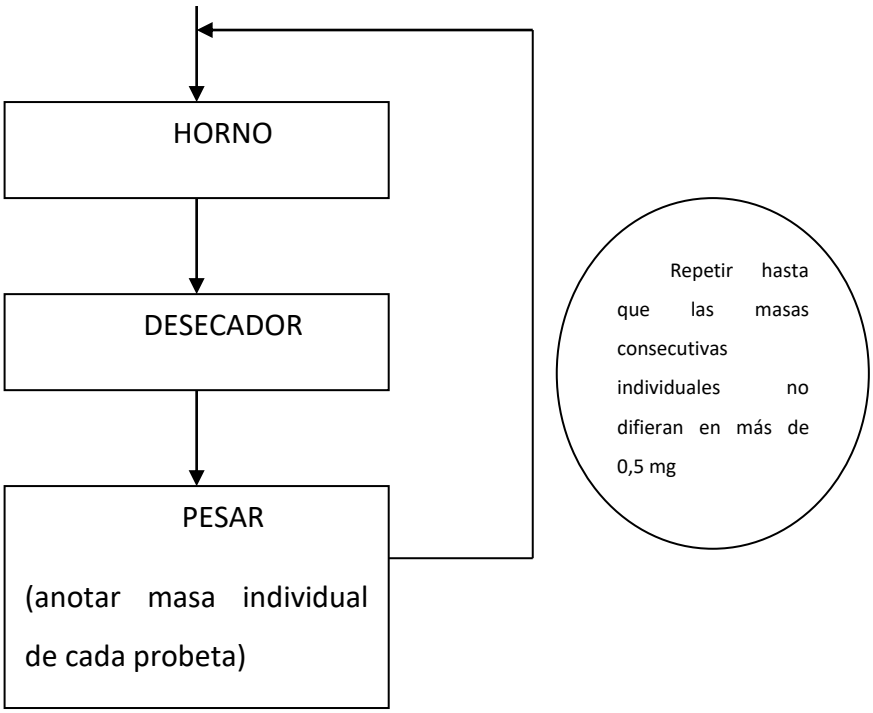

**Imagen 47_ Procedimiento migración global en simuladores de alimentos acuosos en un horno, incubadora o refrigerador.**

## DETERMINACIÓN DE LAS SUSTANCIAS DE MIGRACIÓN

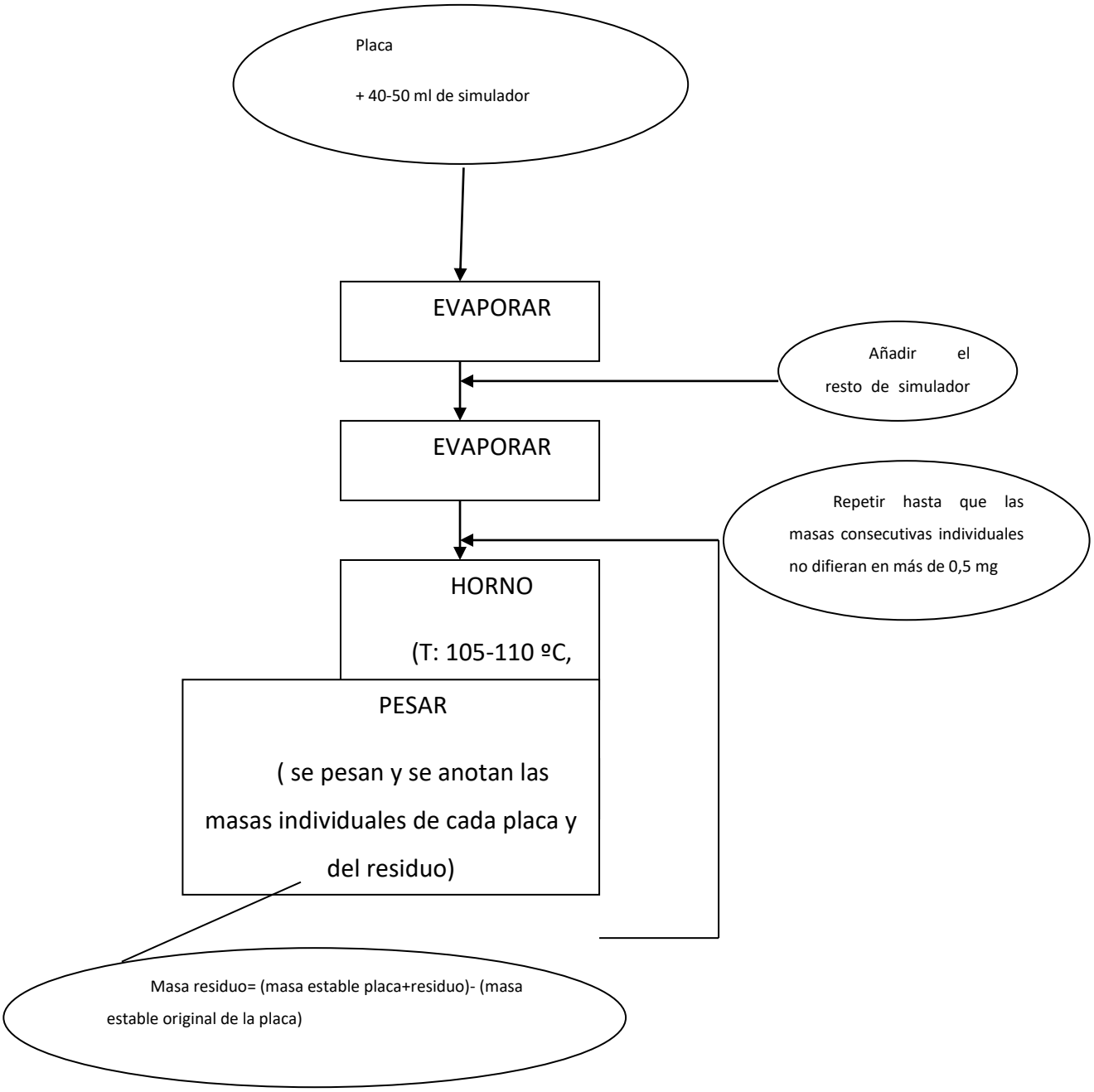
### *Preparación de las placas de evaporación*



Placas de evaporación del simulador

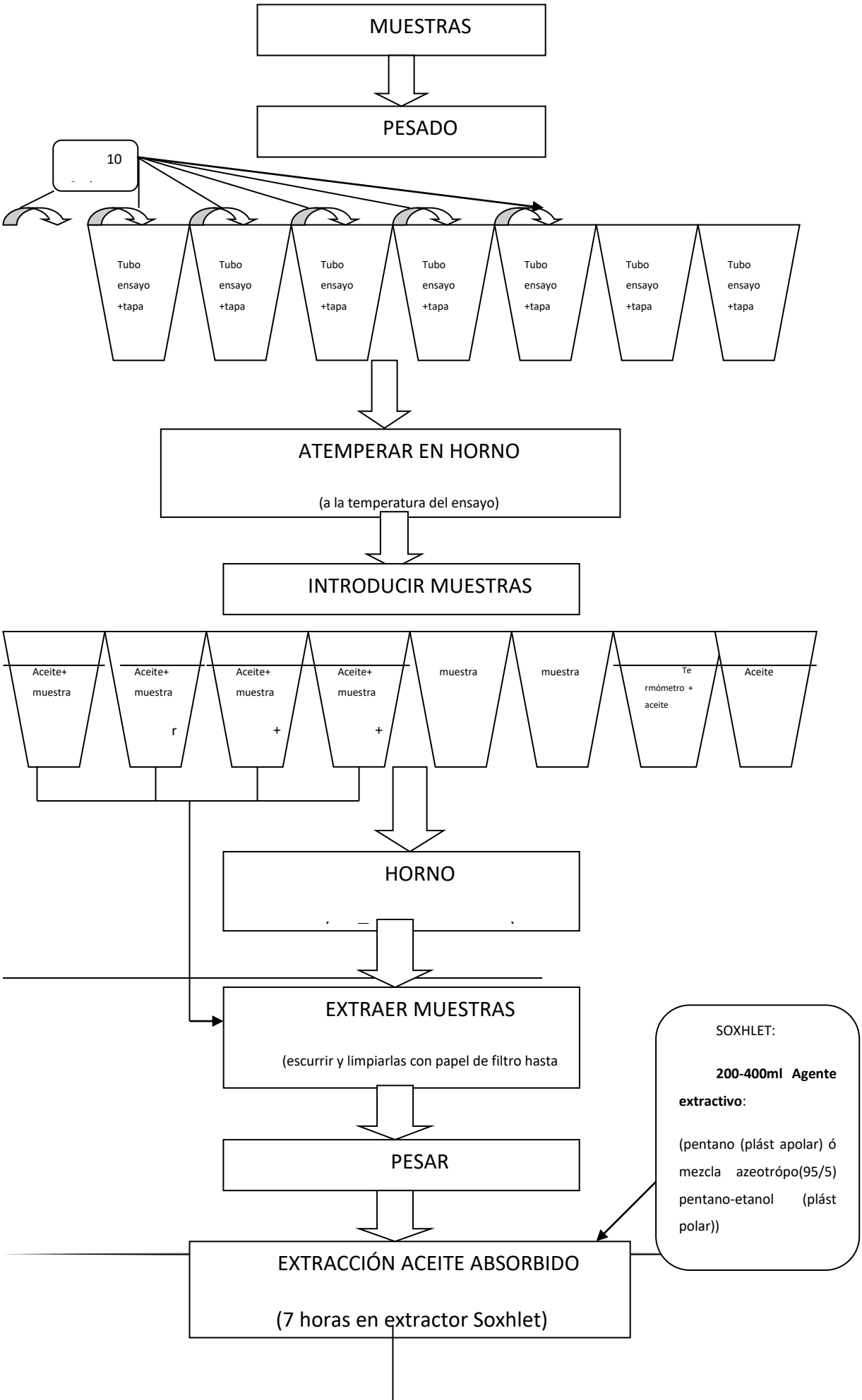


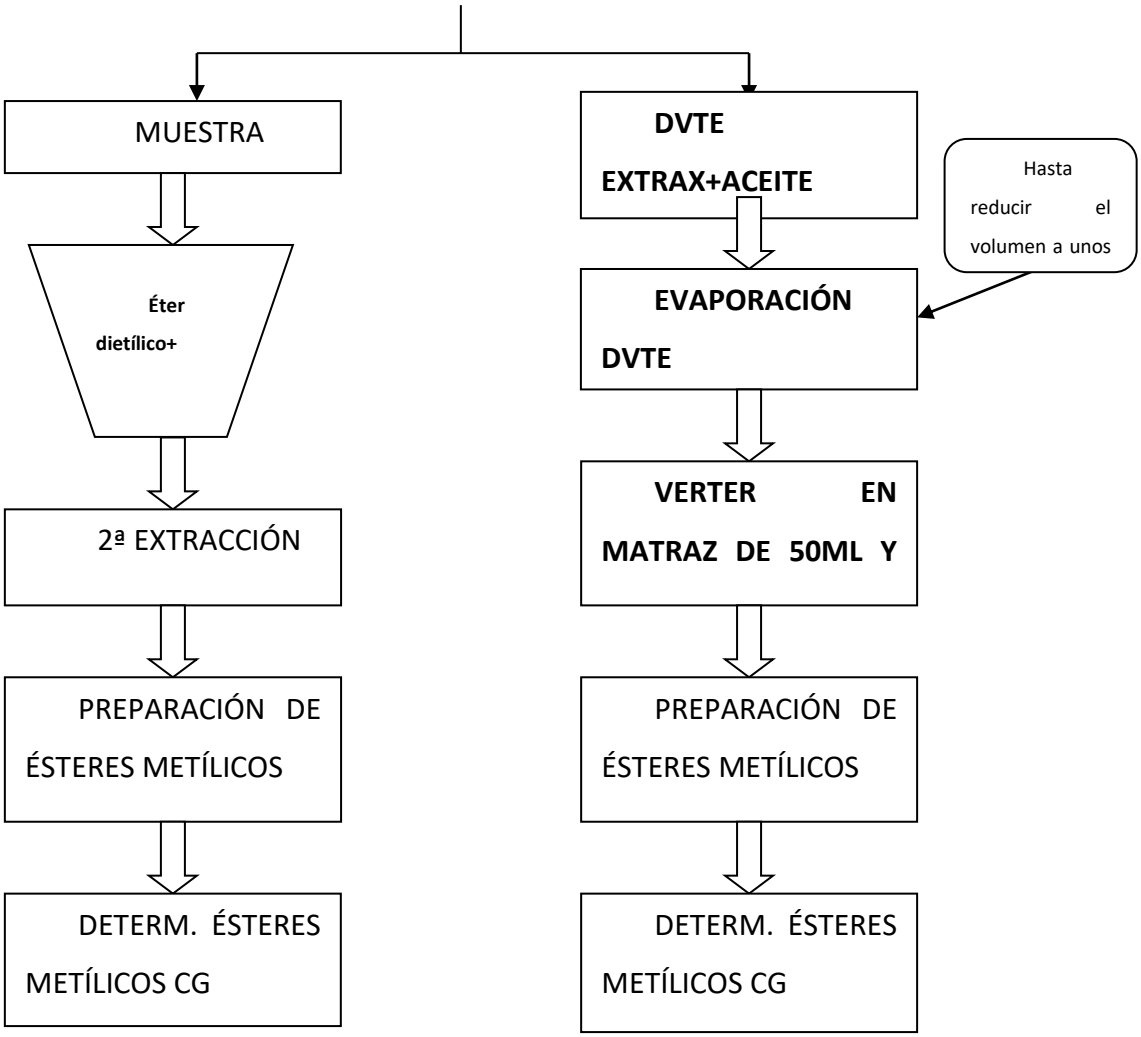
**Evaporación**




MÉTODO B - MIGRACIÓN GLOBAL EN ACEITE POR INMERSIÓN TOTAL EN UN HORNO, EN UNA INCUBADORA O EN UN REFRIGERADOR

PROCEDIMIENTO TÉCNICO


MUESTRAS
PESADO
10
Tubo ensayo +tapa
Tubo ensayo +tapa
Tubo ensayo +tapa
Tubo ensayo +tapa
Tubo ensayo +tapa
Tubo ensayo +tapa
Tubo ensayo +tapa
ATEMPERAR EN HORNO
(a la temperatura del ensayo)
INTRODUCIR MUESTRAS
Aceite+ muestra
Aceite+ muestra
Aceite+ muestra
Aceite+ muestra
muestra
muestra
Te rmómetro + aceite
Aceite
HORNO
EXTRAER MUESTRAS
(escurrir y limpiarlas con papel de filtro hasta
PESAR
EXTRACCIÓN ACEITE ABSORBIDO
(7 horas en extractor Soxhlet)
SOXHLET:
**200-400ml Agente extractivo**:
(pentano (plást apolar) ó mezcla azeotrópo(95/5) pentano-etanol (plást polar))




Equipo de medida




**Imagen 48_Cromatógrafo de gases.**

# *4. RESULTADOS*

# 4. RESULTADOS

## 4.1 ENSAYOS DE TRACCIÓN

Los ensayos de tracción se han realizado según la norma UNE-EN ISO 527-1 y UNE-EN ISO 527-3. Los resultados obtenidos para los ensayos de los diferentes materiales antes y después de ser sometidos al tratamiento de altas presiones, se especifican en las tablas y gráficas que aparecen a continuación.

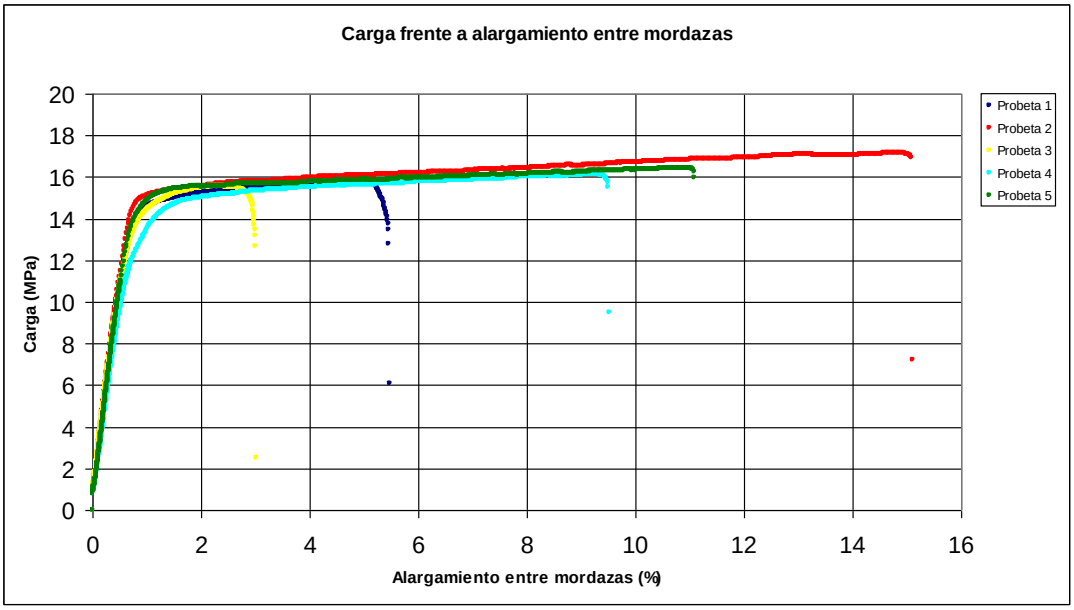
### 4.1.1 Poliestireno

| | Ensayo **1** | Ensayo **2** | Ensayo **3** | Ensayo **4** | Ensayo **5** | Valor medio | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| emáx | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | **0,25** | Mm |
| emín | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | **0,25** | Mm |
| amáx | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | **5,23** | Mm |
| amín | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | **5,23** | Mm |
| L | 58,00 | 58,00 | 58,00 | 58,00 | 58,00 | **58,00** | Mm |
| Lo | 24,80 | 24,80 | 24,80 | 24,80 | 24,80 | **24,80** | Mm |
| emed | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | **0,25** | Mm |
| amed | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | **5,23** | Mm |
| Sección | 1,31 | 1,31 | 1,31 | 1,31 | 1,31 | **1,31** | $mm^2$ |

| | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Ensayo 4 | Ensayo 5 | Valor medio | Incertid. Expand | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| σB | 12,76 | 16,94 | 12,64 | 15,53 | 15,96 | **14,8** | **± 1,7** | MPa |
| σy | 15,72 | 17,09 | 15,57 | 15,62 | 15,56 | **15,91** | **± 0,59** | MPa |
| σM | 15,79 | 17,16 | 15,57 | 16,16 | 16,44 | **16,22** | **± 0,55** | MPa |
| | | | | | | | | |
| εB | 5,47 | 15,09 | 3,01 | 9,51 | 11,09 | **8,8** | **± 4,2** | % |
| εy | 4,27 | 13,09 | 2,33 | 4,95 | 1,93 | **5,3** | **± 4,1** | % |
| εM | 4,91 | 14,71 | 2,33 | 9,20 | 10,83 | **8,4** | **± 4,4** | % |
| | | | | | | | | |
| εtB | 5,47 | 15,09 | 3,01 | 9,51 | 11,09 | **8,8** | **± 4,2** | % |
| εyt | 4,27 | 13,09 | 2,33 | 4,95 | 1,93 | **5,3** | **± 4,1** | % |
| εtM | 4,91 | 14,71 | 2,33 | 9,20 | 10,83 | **8,4** | **± 4,4** | % |

| **MÓDULO DE YOUNG** | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| σ1 | 1,53 | 1,74 | 1,77 | 1,42 | 1,45 | MPa | | |
| σ2 | 5,69 | 6,16 | 6,09 | 5,17 | 5,65 | MPa | | |
| Et | 2079,16 | 2211,85 | 2159,46 | 1877,63 | 2100,57 | **2090** | **± 114** | MPa |

**Tabla 24_ Resultados ensayo de tracción material Poliestireno.**




**Gráfica 1_Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material poliestireno.**

## 4.1.2 Poliestireno (HHP)

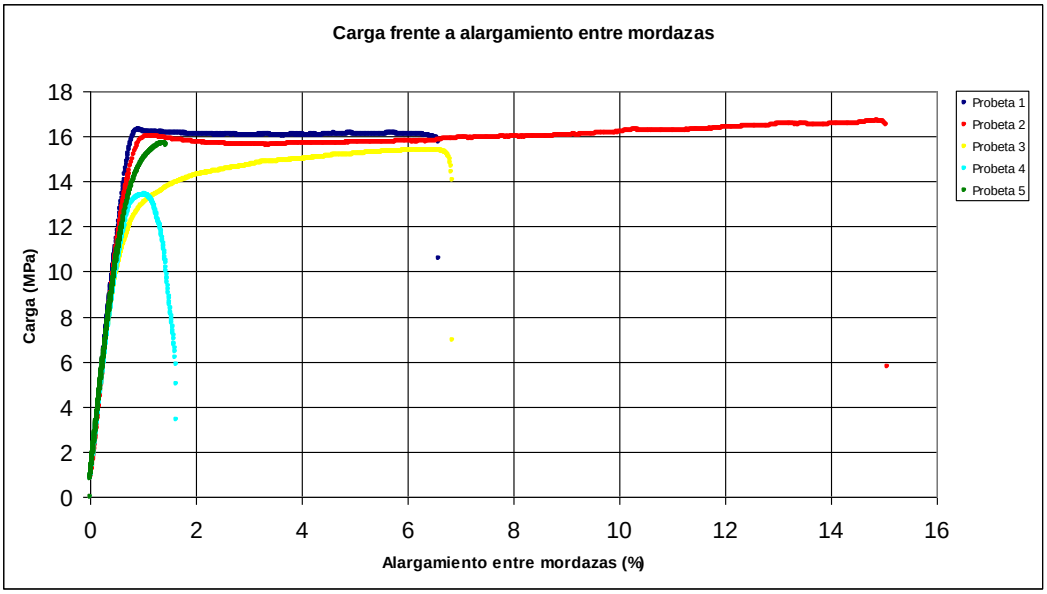
**MEDIDAS**

| Parámetro | Ensayo **1** | Ensayo **2** | Ensayo **3** | Ensayo **4** | Ensayo **5** | Valor medio | Unidad |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| emáx | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | **0,25** | Mm |
| emín | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | **0,25** | Mm |
| amáx | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | **5,23** | Mm |
| amín | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | **5,23** | Mm |
| L | 58,00 | 58,00 | 58,00 | 58,00 | 58,00 | **58,00** | Mm |
| Lo | 24,80 | 24,80 | 24,80 | 24,80 | 24,80 | **24,80** | Mm |
| emed | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | **0,25** | Mm |
| amed | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | **5,23** | Mm |
| Sección | 1,31 | 1,31 | 1,31 | 1,31 | 1,31 | **1,31** | $Mm^2$ |

| RESISTENCIA | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Ensayo 4 | Ensayo 5 | Valor medio | Incertid. Expand | |
| σB | 15,74 | 16,52 | 14,04 | 5,02 | 15,59 | **13,4** | **± 4,3** | MPa |
| σy | 16,28 | 16,01 | 15,40 | 13,42 | 15,70 | **15,4** | **± 1** | MPa |
| σM | 16,30 | 16,70 | 15,40 | 13,42 | 15,71 | **15,5** | **± 1,1** | MPa |
| εB | 6,58 | 15,05 | 6,84 | 1,63 | 1,44 | **6,3** | **± 4,9** | % |
| εy | 0,95 | 1,22 | 6,17 | 1,01 | 1,37 | **2,1** | **± 2** | % |
| εM | 0,91 | 14,87 | 6,11 | 1,03 | 1,39 | **4,9** | **± 5,4** | % |
| εtB | 6,58 | 15,05 | 6,84 | 1,63 | 1,44 | **6,3** | **± 4,9** | % |
| εyt | 0,95 | 1,22 | 6,17 | 1,01 | 1,37 | **2,1** | **± 2** | % |
| εtM | 0,91 | 14,87 | 6,11 | 1,03 | 1,39 | **4,9** | **± 5,4** | % |

| MODULO DE YOUNG | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| σ1 | 1,68 | 1,55 | 1,75 | 1,77 | 1,85 | MPa | | |
| σ2 | 6,13 | 5,89 | 5,95 | 5,90 | 6,12 | MPa | | |
| Et | 2224,47 | 2172,08 | 2100,96 | 2063,86 | 2136,14 | **2140** | **± 55,7** | MPa |

**Tabla 25_ Resultados ensayo de tracción material Poliestireno HHP (680 MPa, 8 minutos).**




**Gráfica 2_ Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material poliestireno HHP (680 MPa, 8 minutos.**

En las muestras una vez tratadas a 680 MPa durante 8 minutos y tras ser analizados (Gráficas 1 y 2) se puede apreciar que el poliestireno tras el tratamiento presenta una ligera disminución tanto en la carga en el punto de rotura como en el alargamiento que se produce en el material hasta que se produce la ruptura.

### 4.1.3 PET-EVOH-PE

**MEDIDAS**

| | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Ensayo 4 | Ensayo 5 | Valor medio | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| emáx | 0,45 | 0,45 | 0,45 | 0,45 | 0,45 | **0,45** | Mm |
| emín | 0,45 | 0,45 | 0,45 | 0,45 | 0,45 | **0,45** | Mm |
| amáx | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | **5,23** | Mm |
| amín | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | **5,23** | Mm |
| L | 58,00 | 58,00 | 58,00 | 58,00 | 58,00 | **58,00** | Mm |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Lo | 24,80 | 24,80 | 24,80 | 24,80 | 24,80 | **24,80** | Mm |
| emed | 0,45 | 0,45 | 0,45 | 0,45 | 0,45 | **0,45** | Mm |
| amed | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | **5,23** | Mm |
| Sección | 2,35 | 2,35 | 2,35 | 2,35 | 2,35 | **2,35** | mm² |

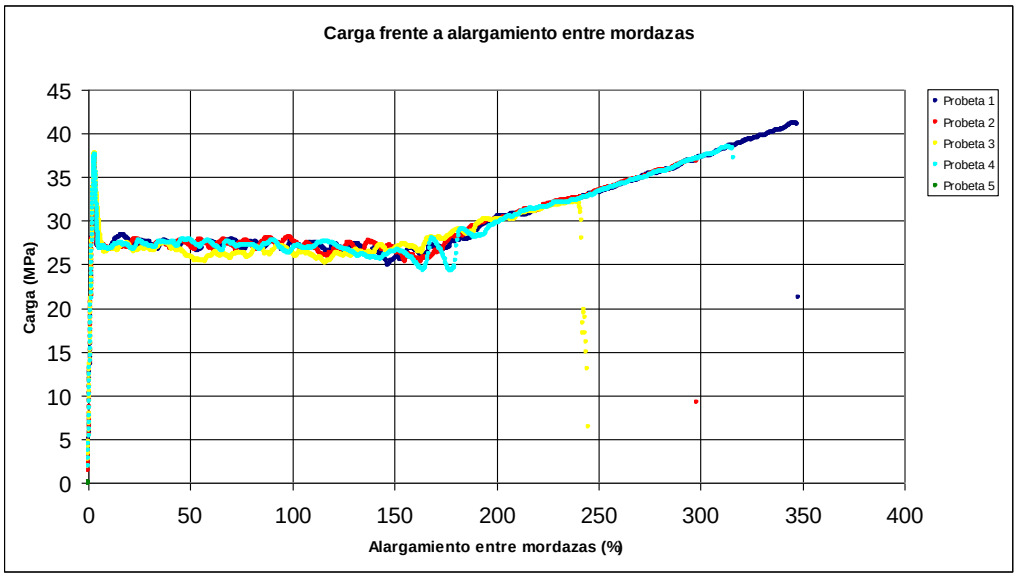
**RESISTENCIA**

| | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Ensayo 4 | Ensayo 5 | Valor medio | Incertid. Expand | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| σB | 41,08 | 36,80 | 28,00 | 37,17 | | **29** | **± 15** | MPa |
| Σy | 37,56 | 37,53 | 37,75 | 37,54 | | **30** | **± 15** | MPa |
| σM | 41,19 | 37,53 | 37,75 | 38,46 | | **31** | **± 16** | MPa |
| εB | 347,45 | 298,03 | 241,97 | 316,34 | | **240** | **± 130** | % |
| Ey | 3,02 | 3,09 | 3,12 | 3,15 | | **2,5** | **± 1,2** | % |
| εM | 345,46 | 3,09 | 3,12 | 313,38 | | **130** | **± 160** | % |
| εtB | 347,45 | 298,03 | 241,97 | 316,34 | 0,00 | **240** | **± 130** | % |
| Eyt | 3,02 | 3,09 | 3,12 | 3,15 | 0,00 | **2,5** | **± 1,2** | % |
| εtM | 345,46 | 3,09 | 3,12 | 313,38 | 0,00 | **130** | **± 160** | % |

**MODULO DE YOUNG**

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| σ1 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | MPa | | |
| σ2 | 3,90 | 3,90 | 4,06 | 3,67 | 0,00 | MPa | | |
| Et | 1949,65 | 1948,16 | 2030,38 | 1837,05 | 0,00 | **1550** | **± 779** | MPa |

**Tabla 26_ Resultados ensayo de tracción material PET-EVOH-PE.**




**Gráfica 3_ Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PET-EVOH-PE.**

## 4.1.4 PET-EVOH-PE (HHP)

**MEDIDAS**

| | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Ensayo 4 | Ensayo 5 | Valor medio | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| emáx | 0,45 | 0,45 | 0,45 | 0,45 | 0,45 | **0,45** | Mm |
| emín | 0,45 | 0,45 | 0,45 | 0,45 | 0,45 | **0,45** | Mm |
| amáx | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | **5,23** | Mm |
| amín | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | **5,23** | Mm |
| L | 58,00 | 58,00 | 58,00 | 58,00 | 58,00 | **58,00** | Mm |
| Lo | 24,80 | 24,80 | 24,80 | 24,80 | 24,80 | **24,80** | Mm |
| emed | 0,45 | 0,45 | 0,45 | 0,45 | 0,45 | **0,45** | Mm |
| amed | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | **5,23** | Mm |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sección | 2,35 | 2,35 | 2,35 | 2,35 | 2,35 | **2,35** | | mm² |

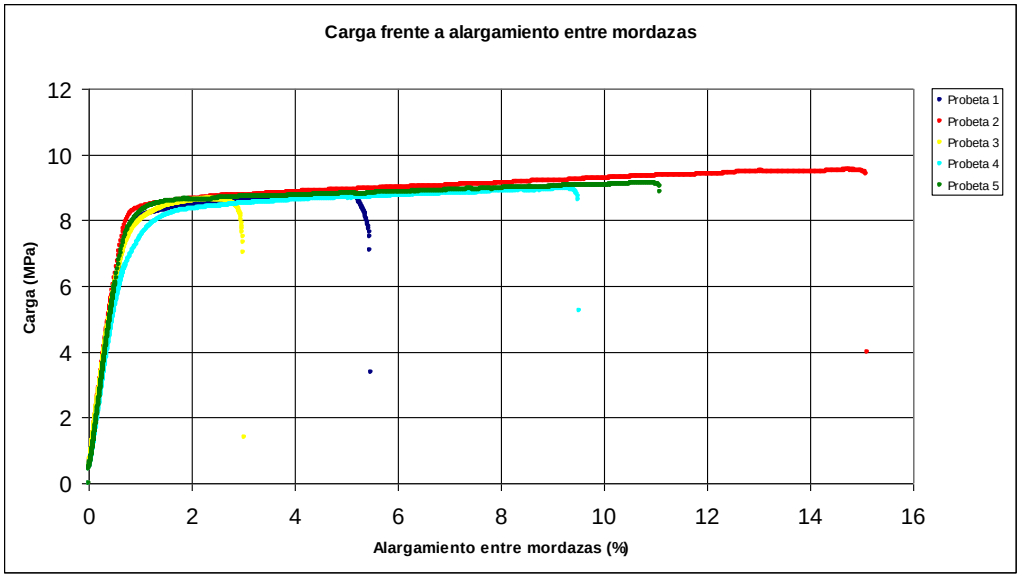
**RESISTENCIA**

| | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Ensayo 4 | Ensayo 5 | Valor medio | Incertid. Expand | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| σB | 7,09 | 9,41 | 7,02 | 8,63 | 8,86 | **8,2** | **± 0,97** | MPa |
| Σy | 8,73 | 9,49 | 8,65 | 8,68 | 8,64 | **8,84** | **± 0,33** | MPa |
| σM | 8,77 | 9,53 | 8,65 | 8,98 | 9,13 | **9,01** | **± 0,31** | MPa |
| εB | 5,47 | 15,09 | 3,01 | 9,51 | 11,09 | **8,8** | **± 4,2** | % |
| Ey | 4,27 | 13,09 | 2,33 | 4,95 | 1,93 | **5,3** | **± 4,1** | % |
| εM | 4,91 | 14,71 | 2,33 | 9,20 | 10,83 | **8,4** | **± 4,4** | % |
| εtB | 5,47 | 15,09 | 3,01 | 9,51 | 11,09 | **8,8** | **± 4,2** | % |
| Eyt | 4,27 | 13,09 | 2,33 | 4,95 | 1,93 | **5,3** | **± 4,1** | % |
| εtM | 4,91 | 14,71 | 2,33 | 9,20 | 10,83 | **8,4** | **± 4,4** | % |

**MODULO DE YOUNG**

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| σ1 | 0,85 | 0,97 | 0,99 | 0,79 | 0,81 | MPa | | |
| σ2 | 3,16 | 3,42 | 3,39 | 2,87 | 3,14 | MPa | | |
| Et | 1155,09 | 1228,81 | 1199,70 | 1043,13 | 1166,99 | **1159** | **± 63,3** | MPa |

**Tabla 27_ Resultados ensayo de tracción material PET-EVOH-PE HHP (680 MPa, 8 minutos).**




**Gráfica 4_ Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PET-EVOH-PE HHP (680 MPa, 8 minutos).**

En las muestras una vez tratadas a 680 MPa durante 8 minutos y tras ser analizados, se aprecia que disminuyen considerablemente todos los parámetros. El material se vuelve menos resistente al alargamiento después de ser sometido al tratamiento por altas presiones. Se aprecia una disminución del módulo de elasticidad.

### 4.1.5 PVC-AL

**MEDIDAS**

| | Ensayo **1** | Ensayo **2** | Ensayo **3** | Ensayo **4** | Ensayo **5** | Valor medio | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| emáx | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | **0,20** | Mm |
| emín | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | **0,20** | Mm |
| amáx | 5,26 | 5,26 | 5,26 | 5,26 | 5,26 | **5,26** | Mm |
| amín | 5,26 | 5,26 | 5,26 | 5,26 | 5,26 | **5,26** | Mm |
| L | 58,00 | 58,00 | 58,00 | 58,00 | 58,00 | **58,00** | Mm |
| Lo | 24,80 | 24,80 | 24,80 | 24,80 | 24,80 | **24,80** | Mm |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| emed | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | **0,20** | Mm |
| amed | 5,26 | 5,26 | 5,26 | 5,26 | 5,26 | **5,26** | Mm |
| Sección | 1,05 | 1,05 | 1,05 | 1,05 | 1,05 | **1,05** | mm² |

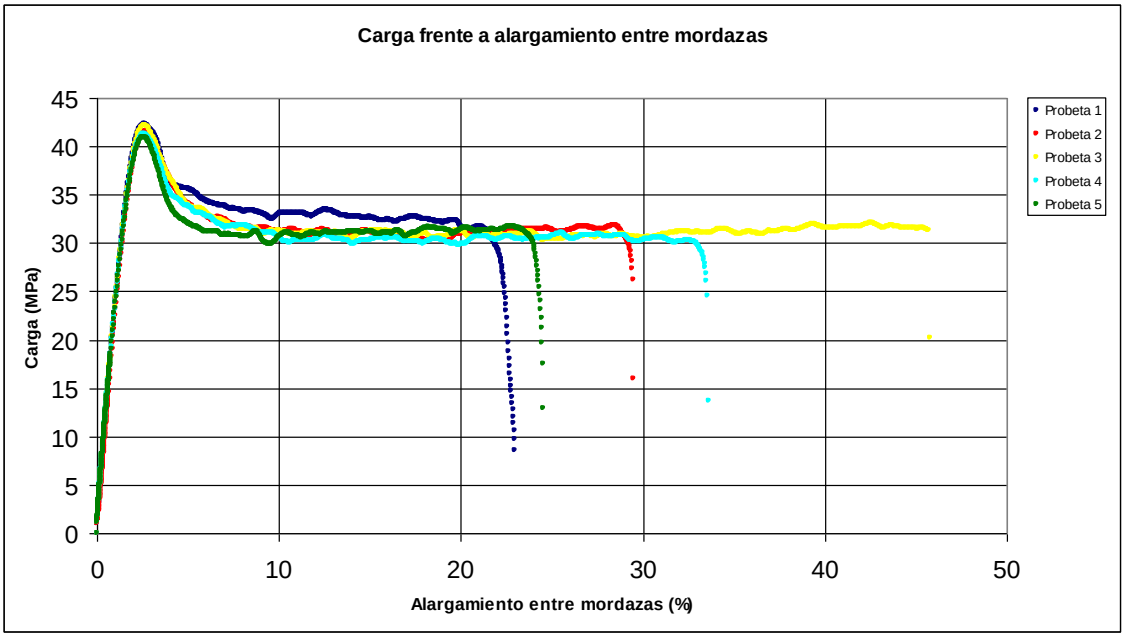
**RESISTENCIA**

| | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Ensayo 4 | Ensayo 5 | Valor medio | Incertid. Expand | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| σB | 8,52 | 26,16 | 31,32 | 24,58 | 17,53 | **21,6** | **± 7,9** | MPa |
| Σy | 42,27 | 41,55 | 42,15 | 41,24 | 40,96 | **41,63** | **± 0,51** | MPa |
| σM | 42,27 | 41,55 | 42,16 | 41,25 | 40,96 | **41,64** | **± 0,51** | MPa |
| εB | 22,99 | 29,47 | 45,71 | 33,56 | 24,52 | **31,2** | **± 8,1** | % |
| Ey | 2,62 | 2,69 | 2,67 | 2,62 | 2,57 | **2,635** | **± 0,042** | % |
| εM | 2,64 | 2,69 | 2,62 | 2,58 | 2,57 | **2,622** | **± 0,044** | % |
| εtB | 22,99 | 29,47 | 45,71 | 33,56 | 24,52 | **31,2** | **± 8,1** | % |
| Eyt | 2,62 | 2,69 | 2,67 | 2,62 | 2,57 | **2,635** | **± 0,042** | % |
| εtM | 2,64 | 2,69 | 2,62 | 2,58 | 2,57 | **2,622** | **± 0,044** | % |

**MODULO DE YOUNG**

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| σ1 | 1,78 | 1,55 | 2,04 | 2,08 | 2,11 | MPa | | |
| σ2 | 6,58 | 5,24 | 6,79 | 6,87 | 6,94 | MPa | | |
| Et | 2395,44 | 1845,53 | 2376,43 | 2392,59 | 2413,02 | **2280** | **± 220** | MPa |

**Tabla 28_ Resultados ensayo de tracción material PVC-AL.**




**Gráfica 5_ Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PVC-AL.**

## 4.1.6 PVC-AL (HHP)

**MEDIDAS**

| | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Ensayo 4 | Ensayo 5 | Valor medio | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| emáx | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | **0,20** | mm |
| emín | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | **0,20** | mm |
| amáx | 5,26 | 5,26 | 5,26 | 5,26 | 5,26 | **5,26** | mm |
| amín | 5,26 | 5,26 | 5,26 | 5,26 | 5,26 | **5,26** | mm |
| L | 58,00 | 58,00 | 58,00 | 58,00 | 58,00 | **58,00** | mm |
| Lo | 24,80 | 24,80 | 24,80 | 24,80 | 24,80 | **24,80** | mm |
| Emed | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | **0,20** | mm |
| Amed | 5,26 | 5,26 | 5,26 | 5,26 | 5,26 | **5,26** | mm |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sección | 1,05 | 1,05 | 1,05 | 1,05 | 1,05 | **1,05** | mm² |

**RESISTENCIA**

| | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Ensayo 4 | Ensayo 5 | Valor medio | Incertid. Expand | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| σB | 35,47 | 23,25 | 31,83 | 23,81 | 26,68 | **28,2** | **± 4,7** | MPa |
| Σy | 40,23 | 41,45 | 42,27 | 40,76 | 42,09 | **41,36** | **± 0,78** | MPa |
| σM | 40,23 | 41,68 | 42,37 | 40,77 | 42,25 | **41,46** | **± 0,83** | MPa |
| εB | 11,50 | 70,94 | 54,53 | 47,52 | 77,66 | **52** | **± 23** | % |
| Ey | 2,11 | 2,78 | 2,61 | 2,84 | 2,86 | **2,64** | **± 0,28** | % |
| εM | 2,09 | 2,63 | 2,50 | 2,79 | 2,70 | **2,54** | **± 0,24** | % |
| εtB | 11,50 | 70,94 | 54,53 | 47,52 | 77,66 | **52** | **± 23** | % |
| εyt | 2,11 | 2,78 | 2,61 | 2,84 | 2,86 | **2,64** | **± 0,28** | % |
| εtM | 2,09 | 2,63 | 2,50 | 2,79 | 2,70 | **2,54** | **± 0,24** | % |

**MODULO DE YOUNG**

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| σ1 | 1,96 | 1,81 | 2,06 | 2,15 | 1,78 | MPa | | |
| σ2 | 6,93 | 6,68 | 7,04 | 6,91 | 6,55 | MPa | | |
| Et | 2485,74 | 2431,56 | 2490,49 | 2376,43 | 2385,93 | **2434** | **± 48** | MPa |

**Tabla 29_ Resultados ensayo de tracción material PVC-AL HHP (680 MPa, 8 minutos).**

En las muestras una vez tratadas a 680 MPa durante 8 minutos y tras ser analizados se puede apreciar que aumentan ligeramente tras el tratamiento sus

propiedades frente a la tracción. Aumenta la carga que soportan antes de romperse, así como el alargamiento que se produce.

### 4.1.7 PET

**MEDIDAS**

| | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Ensayo 4 | Ensayo 5 | Valor medio | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| emáx | 0,33 | 0,33 | 0,33 | 0,33 | 0,33 | **0,33** | mm |
| emín | 0,33 | 0,33 | 0,33 | 0,33 | 0,33 | **0,33** | mm |
| amáx | 5,25 | 5,25 | 5,25 | 5,25 | 5,25 | **5,25** | mm |
| amín | 5,25 | 5,25 | 5,25 | 5,25 | 5,25 | **5,25** | mm |
| L | 58,00 | 58,00 | 58,00 | 58,00 | 58,00 | **58,00** | mm |
| Lo | 24,80 | 24,80 | 24,80 | 24,80 | 24,80 | **24,80** | mm |
| emed | 0,33 | 0,33 | 0,33 | 0,33 | 0,33 | **0,33** | mm |
| amed | 5,25 | 5,25 | 5,25 | 5,25 | 5,25 | **5,25** | mm |
| Sección | 1,73 | 1,73 | 1,73 | 1,73 | 1,73 | **1,73** | $mm^2$ |

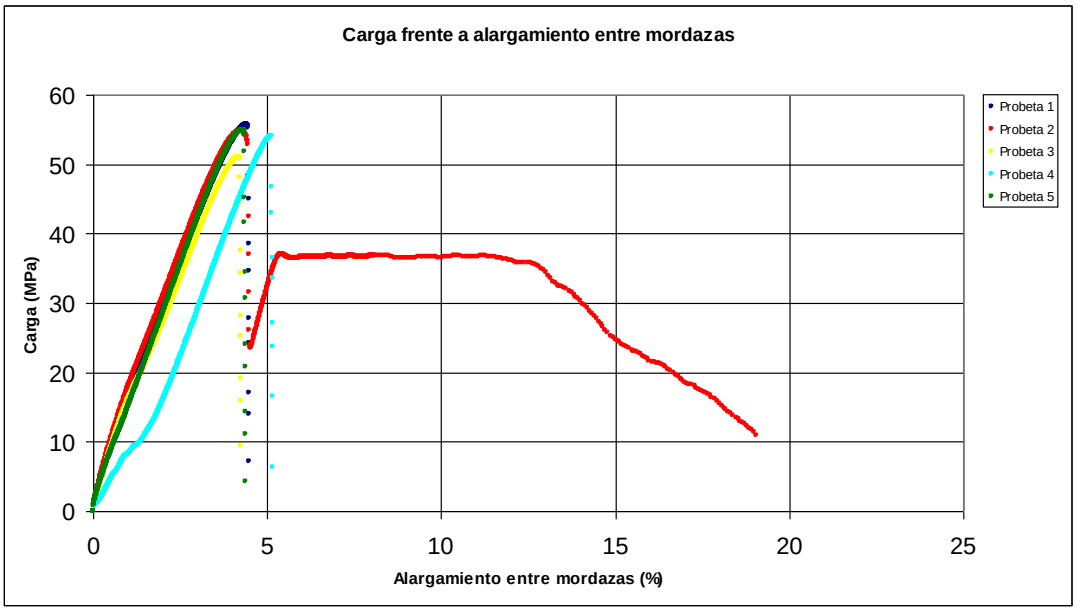
**RESISTENCIA**

| | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Ensayo 4 | Ensayo 5 | Valor medio | Incertid. Expand | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| σB | 24,28 | 10,99 | 25,29 | 23,63 | 30,76 | **23** | **± 6,5** | MPa |
| Σy | 55,70 | 54,82 | 50,99 | 53,97 | 54,86 | **54,1** | **± 1,6** | MPa |
| σM | 55,71 | 54,82 | 50,99 | 54,05 | 54,87 | **54,1** | **± 1,6** | MPa |
| εB | 4,49 | 19,07 | 4,25 | 5,16 | 4,37 | **7,5** | **± 5,8** | % |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ey | 4,39 | 4,23 | 4,16 | 5,08 | 4,27 | **4,43** | **± 0,34** | % |
| εM | 4,40 | 4,23 | 4,17 | 5,11 | 4,27 | **4,44** | **± 0,35** | % |
| εtB | 4,49 | 19,07 | 4,25 | 5,16 | 4,37 | **7,5** | **± 5,8** | % |
| Eyt | 4,39 | 4,23 | 4,16 | 5,08 | 4,27 | **4,43** | **± 0,34** | % |
| εtM | 4,40 | 4,23 | 4,17 | 5,11 | 4,27 | **4,44** | **± 0,35** | % |

| **MODULO DE YOUNG** | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| σ1 | 1,51 | 1,42 | 1,10 | 0,79 | 1,48 | MPa | | |
| σ2 | 5,29 | 5,68 | 4,45 | 2,02 | 4,92 | MPa | | |
| Et | 1891,49 | 2128,72 | 1673,88 | 611,83 | 1719,19 | **1610** | **± 522** | MPa |

**Tabla 30_ Resultados ensayo de tracción material PET.**




**Gráfica 6_ Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PET.**

### 4.1.8 PET (HHP)

**MEDIDAS**

| | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Ensayo 4 | Ensayo 5 | Valor medio | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| emáx | 0,33 | 0,33 | 0,33 | 0,33 | 0,33 | **0,33** | mm |
| Emín | 0,33 | 0,33 | 0,33 | 0,33 | 0,33 | **0,33** | mm |
| amáx | 5,25 | 5,25 | 5,25 | 5,25 | 5,25 | **5,25** | mm |
| Amín | 5,25 | 5,25 | 5,25 | 5,25 | 5,25 | **5,25** | mm |
| L | 58,00 | 58,00 | 58,00 | 58,00 | 58,00 | **58,00** | mm |
| Lo | 24,80 | 24,80 | 24,80 | 24,80 | 24,80 | **24,80** | mm |
| emed | 0,33 | 0,33 | 0,33 | 0,33 | 0,33 | **0,33** | mm |
| amed | 5,25 | 5,25 | 5,25 | 5,25 | 5,25 | **5,25** | mm |
| Sección | 1,73 | 1,73 | 1,73 | 1,73 | 1,73 | **1,73** | $mm^2$ |

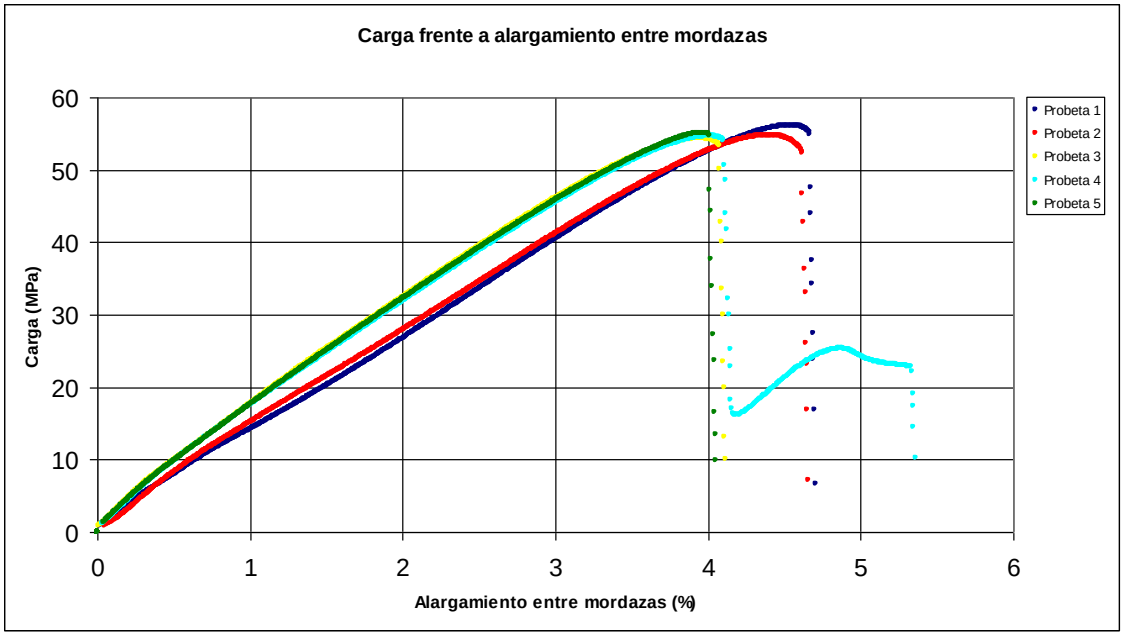
**RESISTENCIA**

| | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Ensayo 4 | Ensayo 5 | Valor medio | Incertid. Expand | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| σB | 34,29 | 33,02 | 29,99 | 41,68 | 23,67 | **32,5** | **± 5,9** | MPa |
| σy | 56,16 | 54,78 | 54,34 | 54,66 | 55,11 | **55,01** | **± 0,63** | MPa |
| σM | 56,16 | 54,78 | 54,34 | 54,66 | 55,12 | **55,01** | **± 0,62** | MPa |
| εB | 4,68 | 4,64 | 4,10 | 4,12 | 4,04 | **4,32** | **± 0,28** | % |
| εy | 4,54 | 4,40 | 3,94 | 4,01 | 3,96 | **4,17** | **± 0,25** | % |
| εM | 4,54 | 4,41 | 3,95 | 4,01 | 3,97 | **4,17** | **± 0,25** | % |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| εtB | 4,68 | 4,64 | 4,10 | 4,12 | 4,04 | **4,32** | **± 0,28** | % |
| εyt | 4,54 | 4,40 | 3,94 | 4,01 | 3,96 | **4,17** | **± 0,25** | % |
| εtM | 4,54 | 4,41 | 3,95 | 4,01 | 3,97 | **4,17** | **± 0,25** | % |

| **MODULO DE YOUNG** | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| σ1 | 1,32 | 0,97 | 1,43 | 1,34 | 1,42 | MPa | | |
| σ2 | 4,57 | 3,83 | 5,59 | 5,36 | 5,43 | MPa | | |
| Et | 1628,57 | 1429,44 | 2078,79 | 2010,68 | 2005,77 | **1830** | **± 256** | MPa |

**Tabla 31_ Resultados ensayo de tracción material PET HHP (680 MPa, 8 minutos).**




**Gráfica 7_ Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PET HHP (680 MPa, 8 minutos).**

En las muestras una vez tratadas a 680 MPa durante 8 minutos y tras ser analizadas se puede apreciar que aumenta ligeramente la carga que soporta antes de romperse pero, sin embargo, se alarga menos, es decir, tras el tratamiento el material pierde elasticidad.

## 4.1.9 PLA

**MEDIDAS**

| | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Ensayo 4 | Ensayo 5 | Valor medio | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Emáx | 0,32 | 0,32 | 0,32 | 0,32 | 0,32 | **0,32** | Mm |
| Emín | 0,32 | 0,32 | 0,32 | 0,32 | 0,32 | **0,32** | Mm |
| Amáx | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | **5,23** | Mm |
| amín | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | **5,23** | Mm |
| L | 58,00 | 58,00 | 58,00 | 58,00 | 58,00 | **58,00** | Mm |
| Lo | 24,80 | 24,80 | 24,80 | 24,80 | 24,80 | **24,80** | Mm |
| emed | 0,32 | 0,32 | 0,32 | 0,32 | 0,32 | **0,32** | Mm |
| amed | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | **5,23** | Mm |
| Sección | 1,67 | 1,67 | 1,67 | 1,67 | 1,67 | **1,67** | $mm^2$ |

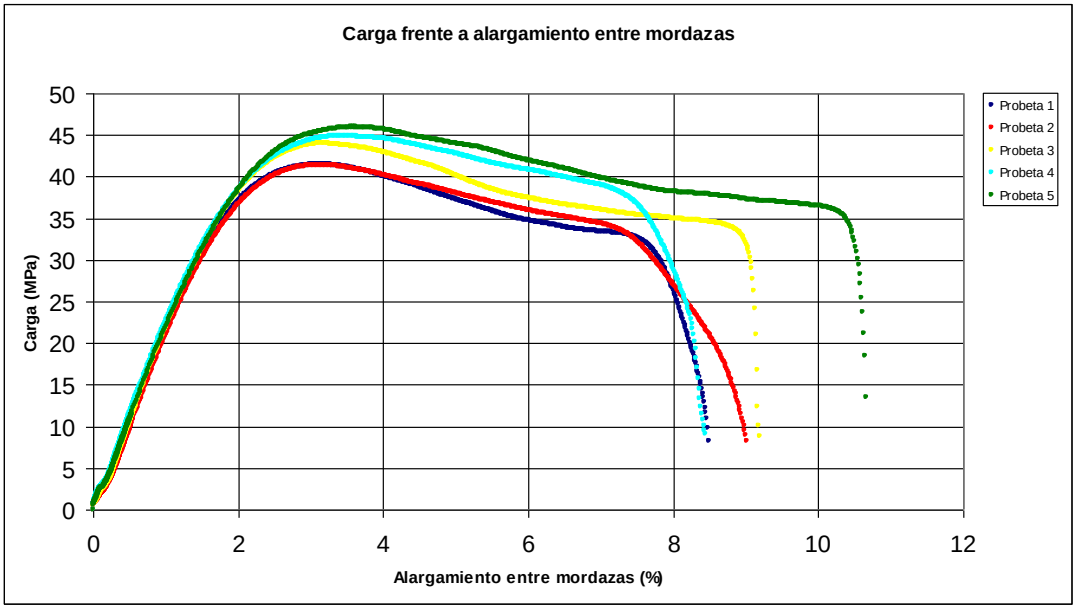
**RESISTENCIA**

| | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Ensayo 4 | Ensayo 5 | Valor medio | Incertid. Expand | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| σB | 8,26 | 8,31 | 21,05 | 9,07 | 18,42 | **13** | **± 5,6** | MPa |
| σy | 41,47 | 41,37 | 43,98 | 44,89 | 45,95 | **43,5** | **± 1,8** | MPa |
| σM | 41,47 | 41,37 | 43,99 | 44,90 | 45,96 | **43,5** | **± 1,8** | MPa |
| εB | 8,49 | 9,01 | 9,14 | 8,45 | 10,64 | **9,15** | **± 0,8** | % |
| εy | 3,12 | 3,13 | 3,17 | 3,42 | 3,61 | **3,29** | **± 0,19** | % |
| εM | 3,18 | 3,10 | 3,20 | 3,39 | 3,56 | **3,29** | **± 0,17** | % |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| εtB | 8,49 | 9,01 | 9,14 | 8,45 | 10,64 | **9,15** | **± 0,8** | % |
| εyt | 3,12 | 3,13 | 3,17 | 3,42 | 3,61 | **3,29** | **± 0,19** | % |
| εtM | 3,18 | 3,10 | 3,20 | 3,39 | 3,56 | **3,29** | **± 0,17** | % |

| **MODULO DE YOUNG** | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| σ1 | 1,52 | 1,08 | 1,12 | 1,88 | 1,54 | MPa | | |
| σ2 | 4,66 | 3,73 | 4,08 | 5,02 | 4,65 | MPa | | |
| Et | 1568,48 | 1325,59 | 1477,95 | 1573,55 | 1559,51 | **1501** | **± 94,4** | MPa |

**Tabla 32_ Resultados ensayo de tracción material PLA.**




**Gráfica 8_ Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PLA.**

## 4.1.10 PLA (HHP)

**MEDIDAS**

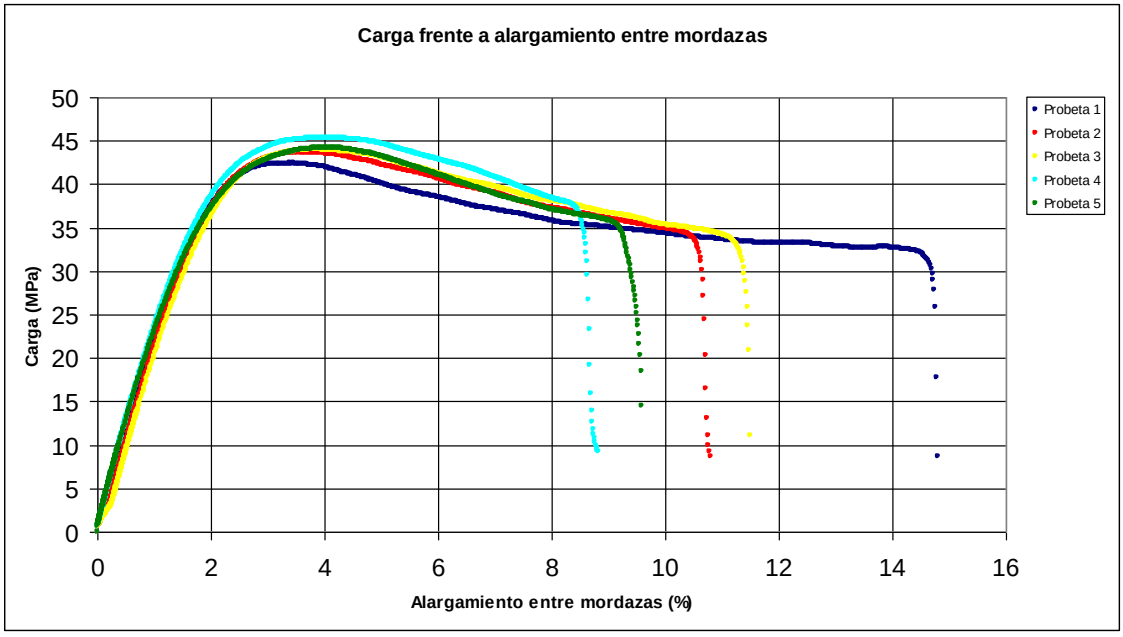
| | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Ensayo 4 | Ensayo 5 | Valor medio | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| emáx | 0,32 | 0,32 | 0,32 | 0,32 | 0,32 | **0,32** | mm |
| Emín | 0,32 | 0,32 | 0,32 | 0,32 | 0,32 | **0,32** | mm |
| amáx | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | **5,23** | mm |
| Amín | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | **5,23** | mm |
| L | 58,00 | 58,00 | 58,00 | 58,00 | 58,00 | **58,00** | mm |
| Lo | 24,80 | 24,80 | 24,80 | 24,80 | 24,80 | **24,80** | mm |
| emed | 0,32 | 0,32 | 0,32 | 0,32 | 0,32 | **0,32** | mm |
| amed | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | **5,23** | mm |
| Sección | 1,67 | 1,67 | 1,67 | 1,67 | 1,67 | **1,67** | $mm^2$ |

**RESISTENCIA**

| | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Ensayo 4 | Ensayo 5 | Valor medio | Incertid. Expand | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| σB | 25,85 | 16,44 | 20,87 | 9,17 | 18,50 | **18,2** | **± 5,5** | MPa |
| σy | 42,40 | 43,66 | 43,99 | 45,30 | 44,17 | **43,9** | **± 0,93** | MPa |
| σM | 42,41 | 43,68 | 43,99 | 45,31 | 44,17 | **43,91** | **± 0,93** | MPa |
| εB | 14,77 | 10,72 | 11,48 | 8,82 | 9,58 | **11,1** | **± 2,1** | % |
| εy | 3,34 | 3,59 | 3,82 | 4,03 | 4,05 | **3,77** | **± 0,27** | % |
| εM | 3,46 | 3,54 | 3,88 | 3,98 | 4,07 | **3,78** | **± 0,24** | % |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| εtB | 14,77 | 10,72 | 11,48 | 8,82 | 9,58 | **11,1** | **± 2,1** | % |
| εyt | 3,34 | 3,59 | 3,82 | 4,03 | 4,05 | **3,77** | **± 0,27** | % |
| εtM | 3,46 | 3,54 | 3,88 | 3,98 | 4,07 | **3,78** | **± 0,24** | % |
| σ1 | 1,58 | 1,06 | 1,07 | 1,62 | 1,79 | MPa | | |
| σ2 | 4,75 | 4,15 | 3,15 | 6,69 | 6,78 | MPa | | |
| Et | 1588,19 | 1542,48 | 1038,78 | 2532,56 | 2496,71 | **1840** | **± 584** | MPa |

**Tabla 33_ Resultados ensayo de tracción material PLA HHP (680 MPa, 8 minutos).**




**Gráfica 9_ Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PLA HHP (680 MPa, 8 minutos).**

En las muestras una vez tratadas a 680 MPa durante 8 minutos y tras ser analizadas se puede apreciar que en todos los parámetros se observa que son ligeramente más altos tras el tratamiento, pero cabe destacar que aumenta la carga que soporta hasta el punto de rotura y que se vuelve algo más elástico ya que se alarga algo más.

### 4.1.11 PE-PET

**MEDIDAS**

| | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Ensayo 4 | Ensayo 5 | Valor medio | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| emáx | 0,38 | 0,38 | 0,38 | 0,38 | 0,38 | **0,38** | Mm |
| emín | 0,38 | 0,38 | 0,38 | 0,38 | 0,38 | **0,38** | Mm |
| amáx | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | **5,23** | Mm |
| amín | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | **5,23** | Mm |
| L | 58,00 | 58,00 | 58,00 | 58,00 | 58,00 | **58,00** | Mm |
| Lo | 24,80 | 24,80 | 24,80 | 24,80 | 24,80 | **24,80** | Mm |
| emed | 0,38 | 0,38 | 0,38 | 0,38 | 0,38 | **0,38** | Mm |
| amed | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | **5,23** | Mm |
| Sección | 1,99 | 1,99 | 1,99 | 1,99 | 1,99 | **1,99** | $mm^2$ |

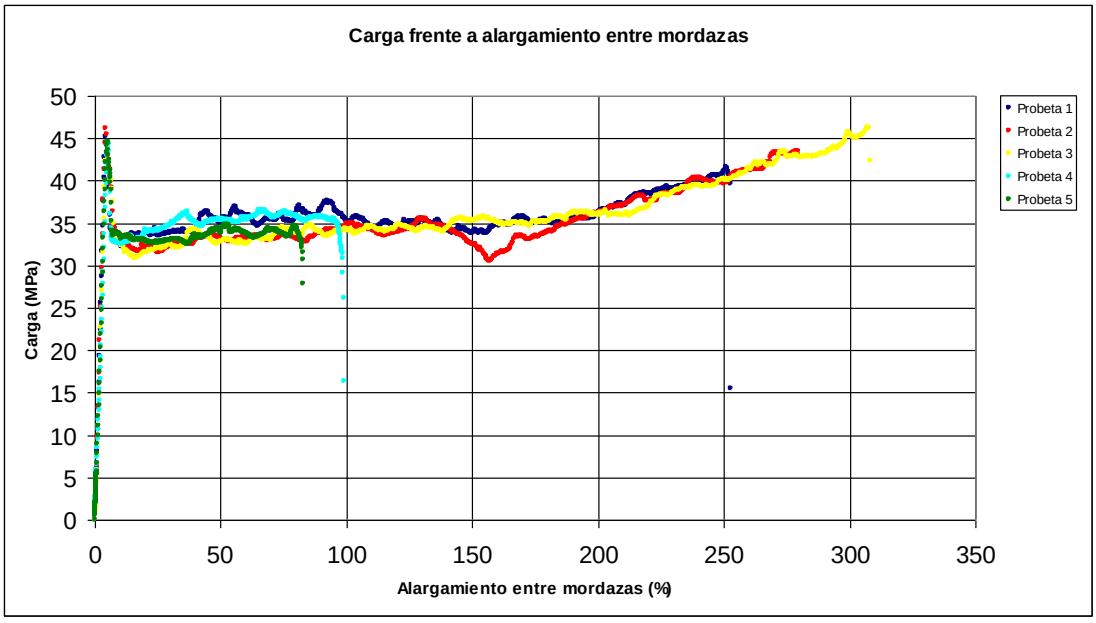
**RESISTENCIA**

| | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Ensayo 4 | Ensayo 5 | Valor medio | Incertid. Expand | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| σB | 39,62 | 42,98 | 42,39 | 26,11 | 27,82 | **35,8** | **± 7,3** | MPa |
| σy | 39,25 | 40,44 | 37,54 | 44,52 | 43,62 | **41,1** | **± 2,6** | MPa |
| σM | 45,16 | 46,21 | 46,25 | 44,52 | 44,61 | **45,35** | **± 0,75** | MPa |
| εB | 252,73 | 279,78 | 308,46 | 98,93 | 82,94 | **205** | **± 95** | % |
| εy | 5,81 | 6,46 | 7,16 | 5,45 | 5,32 | **6,04** | **± 0,69** | % |
| εM | 4,54 | 4,47 | 307,38 | 5,45 | 5,06 | **70** | **± 120** | % |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| εtB | 252,73 | 279,78 | 308,46 | 98,93 | 82,94 | **205** | **± 95** | % |
| εyt | 5,81 | 6,46 | 7,16 | 5,45 | 5,32 | **6,04** | **± 0,69** | % |
| εtM | 4,54 | 4,47 | 307,38 | 5,45 | 5,06 | **70** | **± 120** | % |

| **MODULO DE YOUNG** | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| σ1 | 0,68 | 0,82 | 0,65 | 1,20 | 0,94 | MPa | | |
| σ2 | 2,09 | 2,26 | 1,26 | 2,79 | 2,06 | MPa | | |
| Et | 706,95 | 722,05 | 306,93 | 794,25 | 561,79 | **620** | **± 173** | MPa |

**Tabla 34_Resultados ensayo de tracción material PE-PET.**




**Gráfica 10_ Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PE-PET.**

## 4.1.12 PE-PET (HHP)

**MEDIDAS**

| | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Ensayo 4 | Ensayo 5 | Valor medio | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| emáx | 0,38 | 0,38 | 0,38 | 0,38 | 0,38 | **0,38** | Mm |
| emín | 0,38 | 0,38 | 0,38 | 0,38 | 0,38 | **0,38** | Mm |
| amáx | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | **5,23** | Mm |
| amín | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | **5,23** | Mm |
| L | 58,00 | 58,00 | 58,00 | 58,00 | 58,00 | **58,00** | Mm |
| Lo | 24,80 | 24,80 | 24,80 | 24,80 | 24,80 | **24,80** | Mm |
| emed | 0,38 | 0,38 | 0,38 | 0,38 | 0,38 | **0,38** | Mm |
| amed | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | 5,23 | **5,23** | Mm |
| Sección | 1,99 | 1,99 | 1,99 | 1,99 | 1,99 | **1,99** | $mm^2$ |

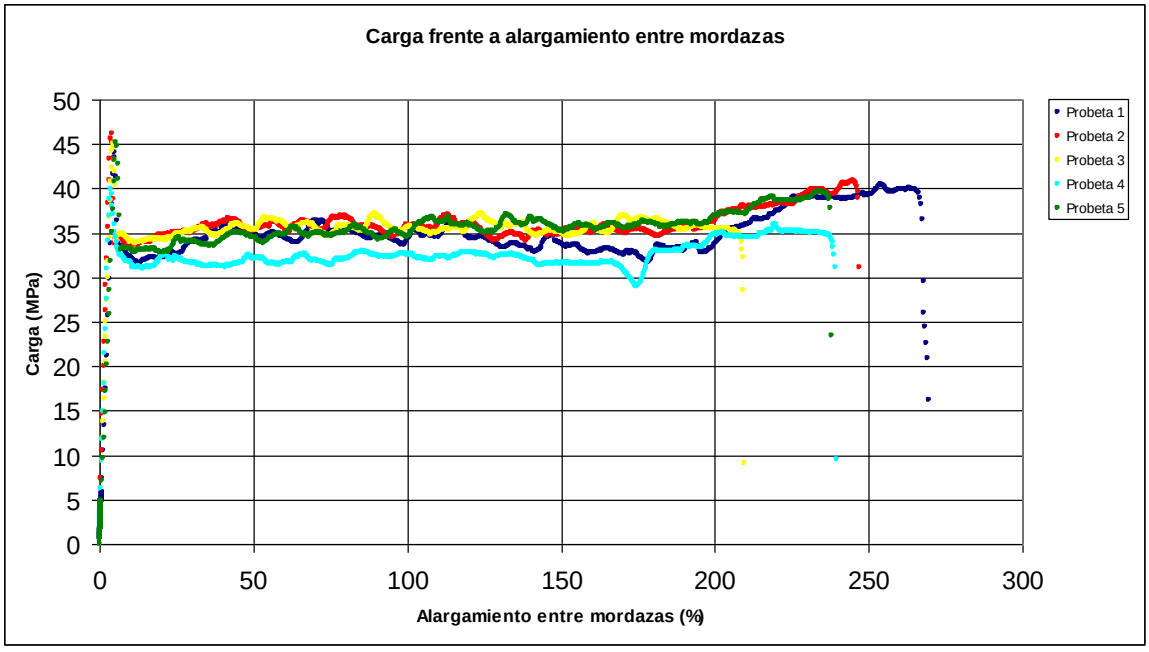
**RESISTENCIA**

| | Ensayo 1 | Ensayo 2 | Ensayo 3 | Ensayo 4 | Ensayo 5 | Valor medio | Incertid. Expand | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| σB | 20,88 | 38,93 | 28,48 | 31,05 | 37,85 | **31,4** | **± 6,6** | MPa |
| σy | 33,40 | 34,23 | 34,12 | 33,90 | 33,20 | **33,77** | **± 0,4** | MPa |
| σM | 43,97 | 46,23 | 44,97 | 39,93 | 45,20 | **44,1** | **± 2,2** | MPa |
| εB | 269,29 | 246,68 | 209,40 | 239,19 | 237,68 | **240** | **± 19** | % |
| εy | 7,33 | 5,15 | 5,44 | 5,65 | 7,32 | **6,18** | **± 0,95** | % |
| εM | 4,73 | 3,93 | 4,39 | 3,68 | 5,41 | **4,43** | **± 0,61** | % |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| εtB | 269,29 | 246,68 | 209,40 | 239,19 | 237,68 | **240** | **± 19** | % |
| Eyt | 7,33 | 5,15 | 5,44 | 5,65 | 7,32 | **6,18** | **± 0,95** | % |
| εtM | 4,73 | 3,93 | 4,39 | 3,68 | 5,41 | **4,43** | **± 0,61** | % |

| **MODULO DE YOUNG** | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| σ1 | 0,73 | 0,00 | 0,00 | 1,34 | 0,81 | MPa | | |
| σ2 | 2,31 | 4,08 | 0,87 | 4,51 | 1,97 | MPa | | |
| Et | 789,98 | 2042,12 | 436,00 | 1586,75 | 580,41 | **1090** | **± 621** | MPa |

**Tabla 35_Resultados ensayo de tracción material PE-PET HHP (680 MPa, 8 minutos)**




**Gráfica 11_ Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PE-PET HHP (680 MPa, 8 minutos).**

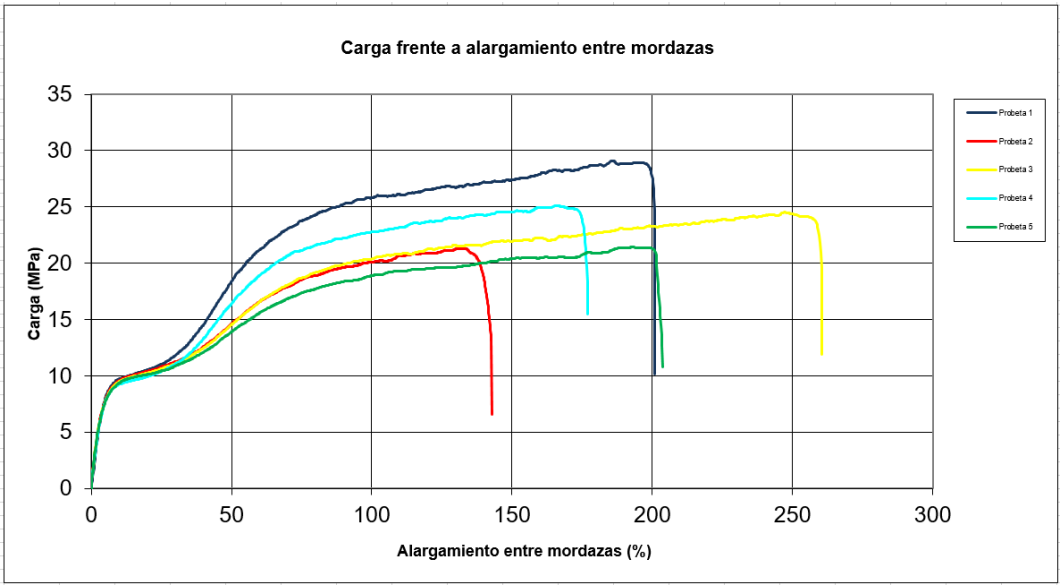
En las muestras una vez tratadas a 680 MPa durante 8 minutos y tras ser analizadas se puede apreciar tras el proceso disminuye ligeramente la carga

máxima que soporta hasta que se produce la rotura del material y aumenta ligeramente el alargamiento que se produce hasta el punto de rotura.

### 4.1.13 PE

| | Probeta 1 | Probeta 2 | Probeta 3 | Probeta 4 | Probeta 5 | Media | Desviación típica | Coef. Variación | Límite confianza |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$\sigma_y$ (MPa)** | 25,80 | 19,70 | 20,86 | 23,57 | 19,31 | **21,85** | 2,77 | 0,13 | 2,43 |
| **$\sigma_m$ (MPa)** | 25,80 | 19,70 | 20,86 | 23,57 | 19,31 | **21,85** | 2,77 | 0,13 | 2,43 |
| **$\sigma_b$ (MPa)** | 27,73 | 18,37 | 23,21 | 23,68 | 20,76 | **22,75** | 3,50 | 0,15 | 3,07 |
| **$\varepsilon_y$ (%)** | 98,47 | 91,62 | 111,22 | 115,31 | 109,54 | **105,23** | 9,83 | 0,09 | 8,62 |
| **$\varepsilon_m$ (%)** | 98,47 | 91,62 | 111,22 | 115,31 | 109,54 | **105,23** | 9,83 | 0,09 | 8,62 |
| **$\varepsilon_b$ (%)** | 199,90 | 140,17 | 258,99 | 175,21 | 201,42 | **195,14** | 43,47 | 0,22 | 38,10 |
| **$\varepsilon_{ty}$ (%)** | 98,47 | 91,62 | 111,22 | 115,31 | 109,54 | **105,23** | 9,83 | 0,09 | 8,62 |
| **$\varepsilon_{tM}$ (%)** | 98,47 | 91,62 | 111,22 | 115,31 | 109,54 | **105,23** | 9,83 | 0,09 | 8,62 |
| **$\varepsilon_{tB}$ (%)** | 199,90 | 140,17 | 258,99 | 175,21 | 201,42 | **195,14** | 43,47 | 0,22 | 38,10 |
| **$E_t$ (MPa)** | 206,12 | 196,11 | 198,25 | 178,65 | 203,14 | **196,46** | 10,71 | 0,05 | 9,39 |

**Tabla 36_Resultados ensayo de tracción material PE.**

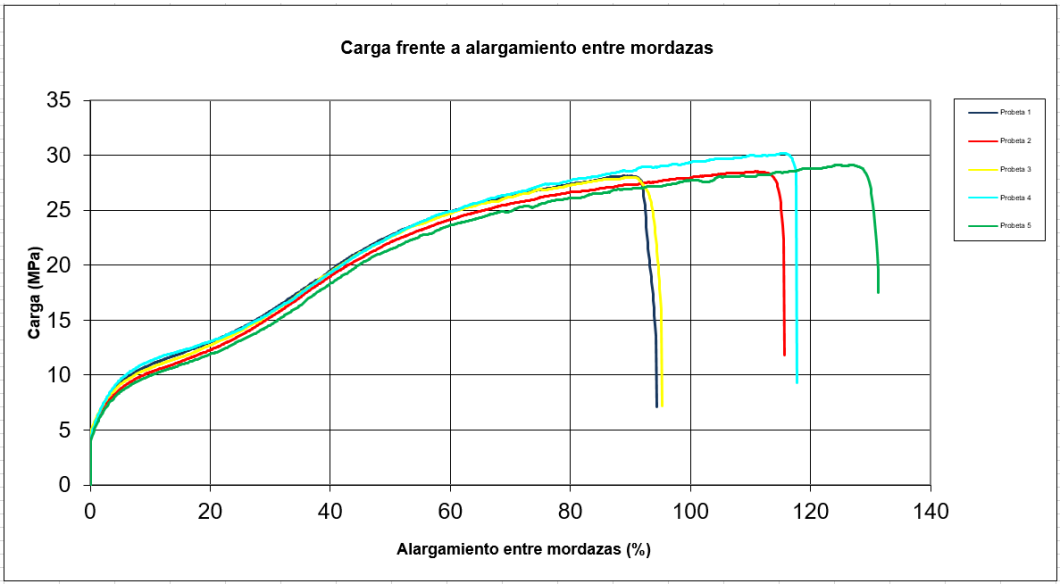



**Gráfica 12_ Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PE.**

## 4.1.14 PE HHP

| | Probeta 1 | Probeta 2 | Probeta 3 | Probeta 4 | Probeta 5 | Media | Desviación típica | Coef. Variación | Límite confianza |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$\sigma_y$ (MPa)** | 28,05 | 26,67 | 25,81 | 27,37 | 24,86 | **26,55** | 1,26 | 0,05 | 1,10 |
| **$\sigma_m$ (MPa)** | 28,05 | 26,67 | 25,81 | 27,37 | 24,86 | **26,55** | 1,26 | 0,05 | 1,10 |
| **$\sigma_b$ (MPa)** | 27,48 | 26,91 | 25,74 | 28,86 | 27,57 | **27,31** | 1,13 | 0,04 | 0,99 |
| **$\varepsilon_y$ (%)** | 87,06 | 80,33 | 67,01 | 75,79 | 68,36 | **75,71** | 8,37 | 0,11 | 7,33 |
| **$\varepsilon_m$ (%)** | 87,06 | 80,33 | 67,01 | 75,79 | 68,36 | **75,71** | 8,37 | 0,11 | 7,33 |
| **$\varepsilon_b$ (%)** | 91,92 | 114,65 | 93,46 | 117,44 | 129,76 | **109,45** | 16,33 | 0,15 | 14,31 |
| **$\varepsilon_{ty}$ (%)** | 87,06 | 80,33 | 67,01 | 75,79 | 68,36 | **75,71** | 8,37 | 0,11 | 7,33 |
| **$\varepsilon_{tM}$ (%)** | 87,06 | 80,33 | 67,01 | 75,79 | 68,36 | **75,71** | 8,37 | 0,11 | 7,33 |
| **$\varepsilon_{tB}$ (%)** | 91,92 | 114,65 | 93,46 | 117,44 | 129,76 | **109,45** | 16,33 | 0,15 | 14,31 |
| **$E_t$ (MPa)** | 151,29 | 135,66 | 138,53 | 166,16 | 145,29 | **147,39** | 12,13 | 0,08 | 10,63 |

**Tabla 37_Resultados ensayo de tracción material PE HHP (680 MPa, 8 minutos).**

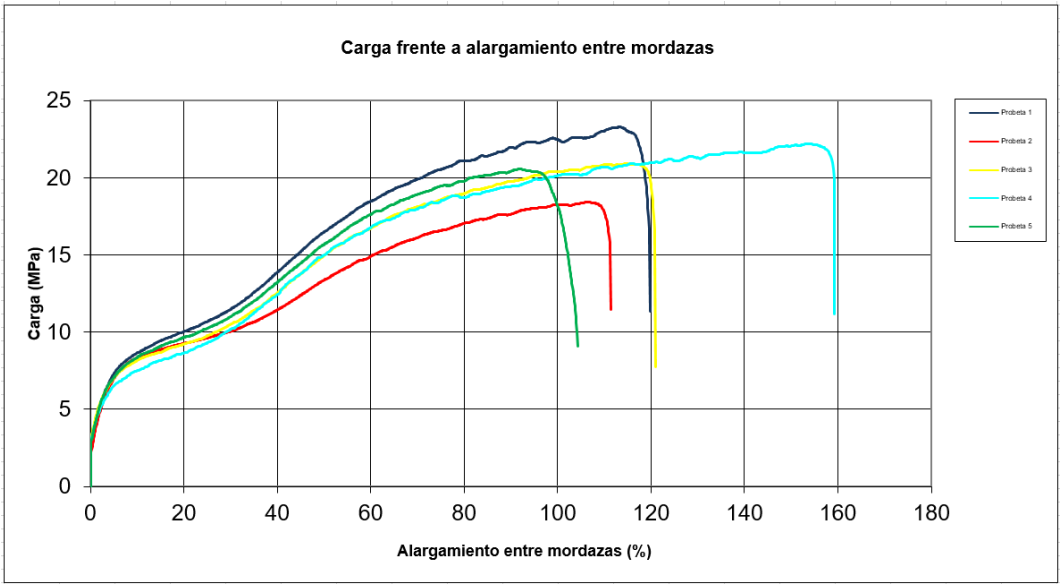



**Gráfica 13_ Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PE HHP (680 MPa, 8 minutos).**

## 4.1.15 PE + TIROSOL 5%

| | Probeta 1 | Probeta 2 | Probeta 3 | Probeta 4 | Probeta 5 | Media | Desviación típica | Coef. Variación | Límite confianza |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$\sigma_y$ (MPa)** | 21,09 | 17,30 | 18,28 | 18,38 | 19,50 | **18,91** | 1,45 | 0,08 | 1,27 |
| **$\sigma_m$ (MPa)** | 21,09 | 17,30 | 18,28 | 18,38 | 19,50 | **18,91** | 1,45 | 0,08 | 1,27 |
| **$\sigma_b$ (MPa)** | 21,24 | 17,14 | 19,83 | 21,21 | 17,11 | **19,31** | 2,07 | 0,11 | 1,82 |
| **$\varepsilon_y$ (%)** | 79,56 | 83,32 | 71,47 | 72,76 | 75,61 | **76,54** | 4,90 | 0,06 | 4,29 |
| **$\varepsilon_m$ (%)** | 79,56 | 83,32 | 71,47 | 72,76 | 75,61 | **76,54** | 4,90 | 0,06 | 4,29 |
| **$\varepsilon_b$ (%)** | 118,15 | 110,59 | 119,86 | 158,67 | 100,99 | **121,65** | 22,00 | 0,18 | 19,28 |
| **$E_t$ (MPa)** | 151,74 | 156,88 | 136,44 | 120,26 | 137,03 | **140,47** | 14,43 | 0,10 | 12,65 |

**Tabla 38_Resultados ensayo de tracción material PE + TIROSOL 5%**

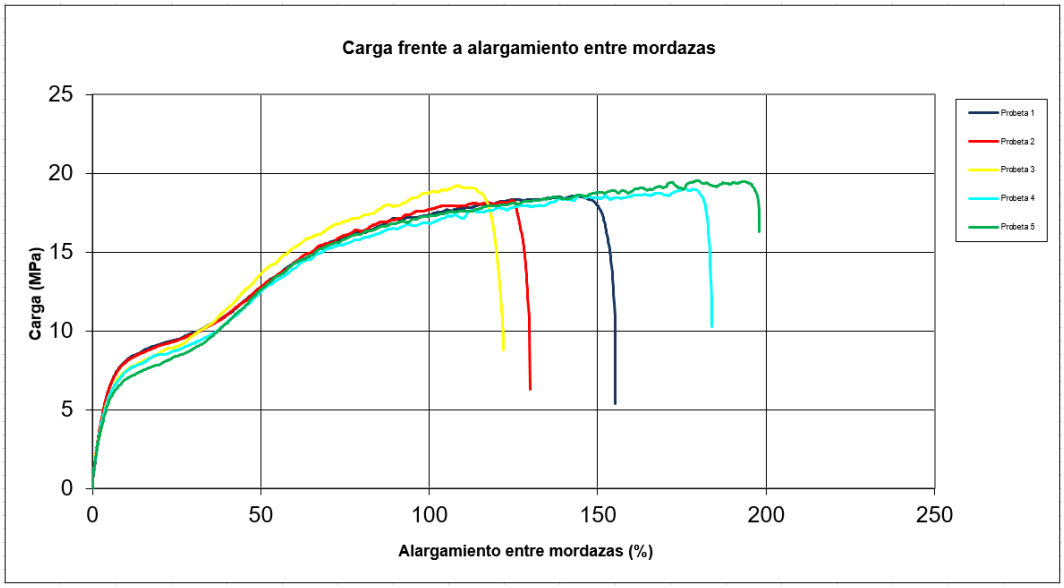



**Gráfica 14_ Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PE + TIROSOL 5%.**

## 4.1.16 PE + TIROSOL 5% (HHP)

| | Probeta 1 | Probeta 2 | Probeta 3 | Probeta 4 | Probeta 5 | Media | Desviación típica | Coef. Variación | Límite confianza |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$\sigma_y$ (MPa)** | 16,24 | 16,38 | 17,36 | 8,52 | 16,92 | **15,08** | 3,69 | 0,24 | 3,24 |
| **$\sigma_m$ (MPa)** | 16,24 | 16,38 | 17,36 | 8,52 | 16,92 | **15,08** | 3,69 | 0,24 | 3,24 |
| **$\sigma_b$ (MPa)** | 16,75 | 18,07 | 16,59 | 17,96 | 18,74 | **17,62** | 0,92 | 0,05 | 0,81 |
| **$\varepsilon_y$ (%)** | 78,48 | 78,01 | 80,80 | 20,55 | 91,56 | **69,88** | 28,12 | 0,40 | 24,65 |
| **$\varepsilon_m$ (%)** | 78,48 | 78,01 | 80,80 | 20,55 | 91,56 | **69,88** | 28,12 | 0,40 | 24,65 |
| **$\varepsilon_b$ (%)** | 152,15 | 125,61 | 118,98 | 181,92 | 197,17 | **155,17** | 34,18 | 0,22 | 29,96 |
| **$\varepsilon_{ty}$ (%)** | 78,48 | 78,01 | 80,80 | 20,55 | 91,56 | **69,88** | 28,12 | 0,40 | 24,65 |
| **$\varepsilon_{tM}$ (%)** | 78,48 | 78,01 | 80,80 | 20,55 | 91,56 | **69,88** | 28,12 | 0,40 | 24,65 |
| **$\varepsilon_{tB}$ (%)** | 152,15 | 125,61 | 118,98 | 181,92 | 197,17 | **155,17** | 34,18 | 0,22 | 29,96 |
| **$E_t$ (MPa)** | 153,59 | 156,71 | 138,82 | 139,98 | 130,08 | **143,83** | 11,07 | 0,08 | 9,70 |

**Tabla 39_Resultados ensayo de tracción material PE + TIROSOL 5% HHP (680 MPa, 8 minutos).**



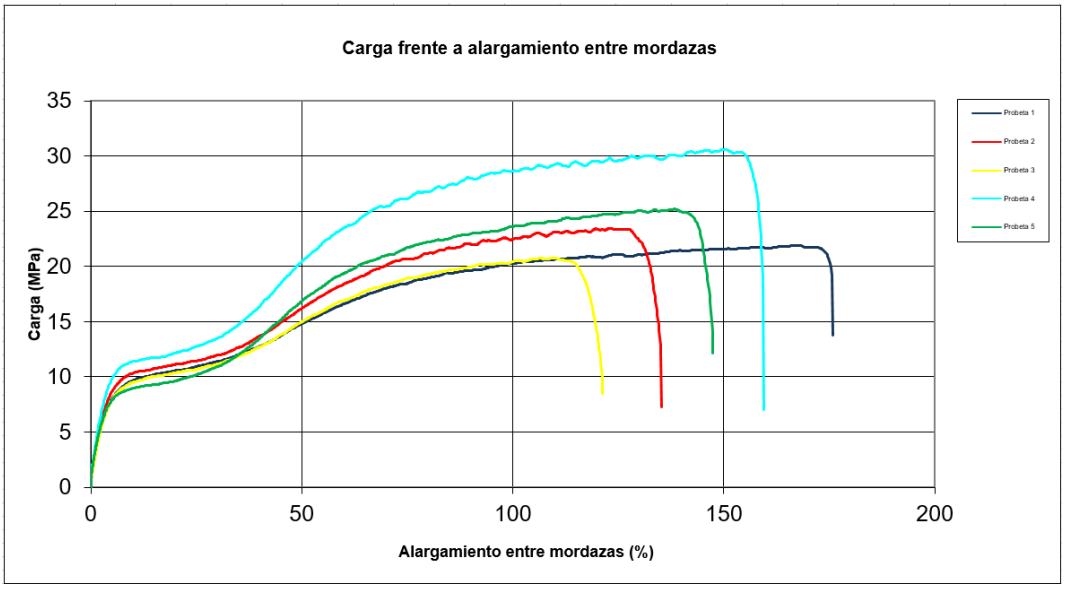

**Gráfica 15_ Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PE + TIROSOL 5% HHP (680 MPa, 8 minutos.**

## 4.1.17 PE + OXIDO DE ZINC 10%

| | Probeta 1 | Probeta 2 | Probeta 3 | Probeta 4 | Probeta 5 | Media | Desviación típica | Coef. Variación | Límite confianza |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$\sigma_y$ (MPa)** | 19,40 | 20,66 | 20,16 | 25,43 | 22,42 | **21,62** | 2,41 | 0,11 | 2,11 |
| **$\sigma_m$ (MPa)** | 19,40 | 20,66 | 20,16 | 25,43 | 22,42 | **21,62** | 2,41 | 0,11 | 2,11 |
| **$\sigma_b$ (MPa)** | 20,76 | 20,89 | 17,68 | 27,44 | 23,21 | **22,00** | 3,62 | 0,16 | 3,17 |
| **$\varepsilon_y$ (%)** | 84,16 | 74,06 | 91,96 | 68,46 | 82,25 | **80,18** | 9,13 | 0,11 | 8,01 |
| **$\varepsilon_m$ (%)** | 84,16 | 74,06 | 91,96 | 68,46 | 82,25 | **80,18** | 9,13 | 0,11 | 8,01 |
| **$\varepsilon_b$ (%)** | 174,89 | 131,96 | 118,03 | 157,49 | 144,32 | **145,34** | 22,06 | 0,15 | 19,34 |
| **$\varepsilon_{ty}$ (%)** | 84,16 | 74,06 | 91,96 | 68,46 | 82,25 | **80,18** | 9,13 | 0,11 | 8,01 |
| **$\varepsilon_{tM}$ (%)** | 84,16 | 74,06 | 91,96 | 68,46 | 82,25 | **80,18** | 9,13 | 0,11 | 8,01 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\varepsilon_{tB}$ (%) | 174,89 | 131,96 | 118,03 | 157,49 | 144,32 | **145,34** | 22,06 | 0,15 | 19,34 |
| $E_t$ (MPa) | 228,08 | 231,61 | 210,51 | 255,01 | 231,52 | **231,35** | 15,85 | 0,07 | 13,90 |

**Tabla 40_Resultados ensayo de tracción material PE + OXIDO ZINC 10%.**



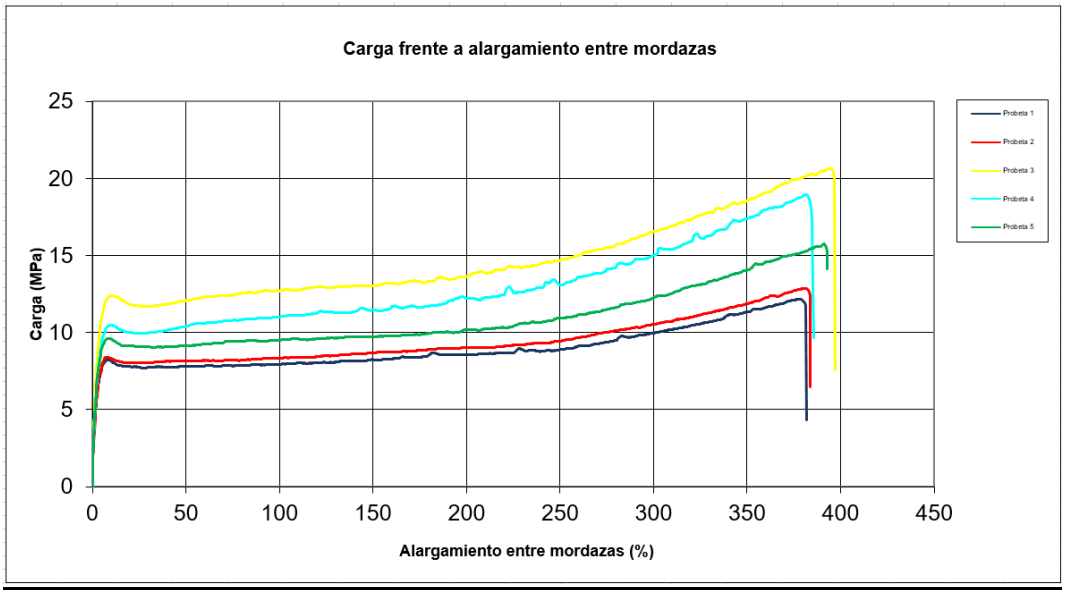

**Gráfica 16_ Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PE + OXIDO ZINC 10%.**

## 4.1.18 PE + OXIDO DE ZINC 10% (HHP)

| | Probeta 1 | Probeta 2 | Probeta 3 | Probeta 4 | Probeta 5 | Media | Desviación típica | Coef. Variación | Límite confianza |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\sigma_y$ (MPa) | 8,19 | 8,36 | 12,36 | 10,46 | 9,58 | **9,79** | 1,71 | 0,17 | 1,50 |
| $\sigma_m$ (MPa) | 8,19 | 8,36 | 12,36 | 10,46 | 9,58 | **9,79** | 1,71 | 0,17 | 1,50 |
| $\sigma_b$ (MPa) | 11,92 | 12,63 | 20,39 | 18,65 | 15,49 | **15,82** | 3,69 | 0,23 | 3,23 |
| $\varepsilon_y$ (%) | 7,51 | 7,06 | 9,09 | 9,11 | 7,83 | **8,12** | 0,94 | 0,12 | 0,82 |
| $\varepsilon_m$ (%) | 7,51 | 7,06 | 9,09 | 9,11 | 7,83 | **8,12** | 0,94 | 0,12 | 0,82 |
| $\varepsilon_b$ (%) | 380,78 | 383,12 | 396,35 | 383,38 | 392,35 | **387,20** | 6,76 | 0,02 | 5,92 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\varepsilon_{ty}$ (%) | 7,51 | 7,06 | 9,09 | 9,11 | 7,83 | **8,12** | 0,94 | 0,12 | 0,82 |
| $\varepsilon_{tM}$ (%) | 7,51 | 7,06 | 9,09 | 9,11 | 7,83 | **8,12** | 0,94 | 0,12 | 0,82 |
| $\varepsilon_{tB}$ (%) | 380,78 | 383,12 | 396,35 | 383,38 | 392,35 | **387,20** | 6,76 | 0,02 | 5,92 |
| $E_t$ (MPa) | 408,06 | 319,96 | 463,70 | 351,85 | 306,72 | **370,06** | 65,32 | 0,18 | 57,26 |

**Tabla 41_Resultados ensayo de tracción material PE + OXIDO ZINC 10% HHP (680 MPa, 8 minutos).**

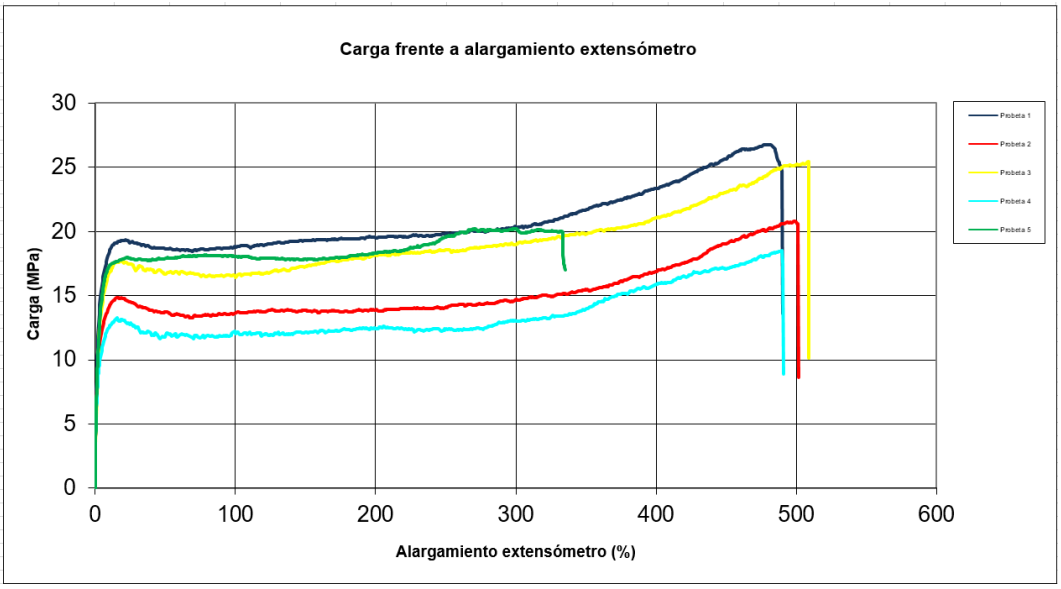



**Gráfica 17_ Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PE + OXIDO ZINC 10% HHP (680 MPa, 8 minutos).**

## 4.1.19 PP

| | Probeta 1 | Probeta 2 | Probeta 3 | Probeta 4 | Probeta 5 | Media | Desviación típica | Coef. Variación | Límite confianza |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\sigma_y$ (MPa) | 19,30 | 14,82 | 17,65 | 13,15 | 17,96 | **16,58** | 2,51 | 0,15 | 2,20 |
| $\sigma_m$ (MPa) | 19,30 | 14,82 | 17,65 | 13,15 | 17,96 | **16,58** | 2,51 | 0,15 | 2,20 |
| $\sigma_b$ (MPa) | 26,07 | 20,63 | 25,41 | 18,48 | 19,97 | **22,11** | 3,41 | 0,15 | 2,99 |
| $\varepsilon_y$ (%) | 18,93 | 15,21 | 16,26 | 14,53 | 22,08 | **17,40** | 3,11 | 0,18 | 2,72 |
| $\varepsilon_m$ (%) | 18,93 | 15,21 | 16,26 | 14,53 | 22,08 | **17,40** | 3,11 | 0,18 | 2,72 |
| $\varepsilon_b$ (%) | 485,63 | 501,14 | 508,57 | 489,69 | 333,33 | **463,67** | 73,43 | 0,16 | 64,36 |
| $E_t$ (MPa) | 561,19 | 451,04 | 417,55 | 396,24 | 478,06 | **460,82** | 64,24 | 0,14 | 56,31 |

**Tabla 42_Resultados ensayo de tracción material PP.**




**Gráfica 18_ Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PP.**

## 4.1.20 PP (HHP)

| | Probeta 1 | Probeta 2 | Probeta 3 | Probeta 4 | Probeta 5 | Media | Desviación típica | Coef. Variación | Límite confianza |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\sigma_y$ (MPa) | 12,13 | 13,05 | 12,14 | 13,15 | 14,11 | **12,92** | 0,82 | 0,06 | 0,72 |
| $\sigma_m$ (MPa) | 12,13 | 13,05 | 12,14 | 13,15 | 14,11 | **12,92** | 0,82 | 0,06 | 0,72 |
| $\sigma_b$ (MPa) | 16,39 | 18,15 | 17,47 | 18,48 | 15,69 | **17,24** | 1,18 | 0,07 | 1,03 |
| $\varepsilon_y$ (%) | 18,17 | 14,60 | 15,61 | 13,95 | 21,20 | **16,70** | 2,98 | 0,18 | 2,61 |
| $\varepsilon_m$ (%) | 18,17 | 14,60 | 15,61 | 13,95 | 21,20 | **16,70** | 2,98 | 0,18 | 2,61 |
| $\varepsilon_b$ (%) | 466,21 | 481,10 | 488,22 | 470,10 | 320,00 | **445,13** | 70,49 | 0,16 | 61,79 |
| $\varepsilon_{ty}$ (%) | 18,17 | 14,60 | 15,61 | 13,95 | 21,20 | **16,70** | 2,98 | 0,18 | 2,61 |
| $\varepsilon_{tM}$ (%) | 18,17 | 14,60 | 15,61 | 13,95 | 21,20 | **16,70** | 2,98 | 0,18 | 2,61 |
| $\varepsilon_{tB}$ (%) | 466,21 | 481,10 | 488,22 | 470,10 | 320,00 | **445,13** | 70,49 | 0,16 | 61,79 |
| $E_t$ (MPa) | 361,52 | 359,65 | 299,03 | 396,63 | 391,27 | **361,62** | 38,82 | 0,11 | 34,02 |

**Tabla 43_Resultados ensayo de tracción material PP HHP (680 MPa, 8 minutos).**

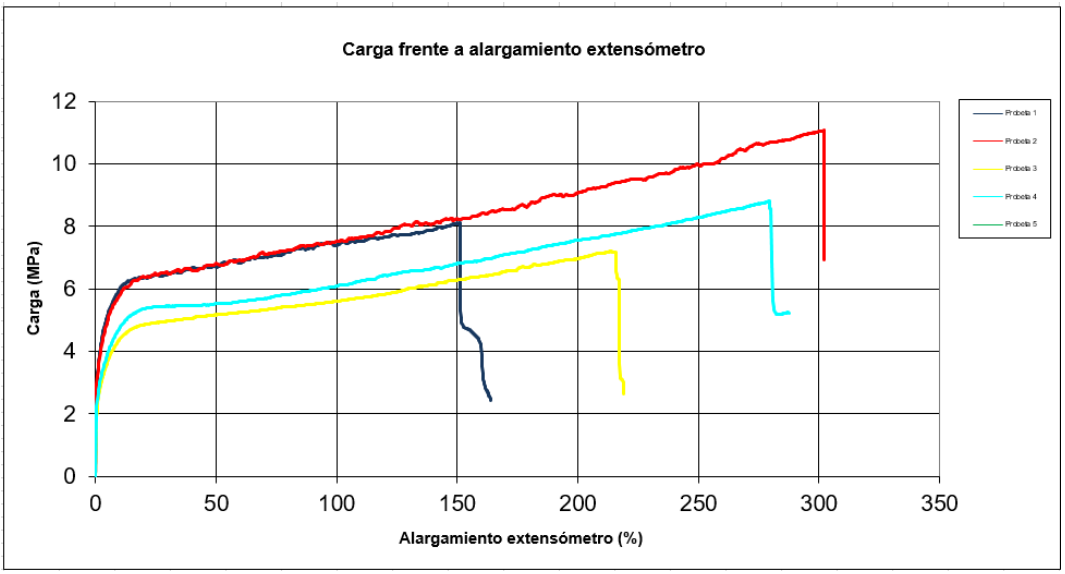



**Gráfica 19_ Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PP HHP (680 MPa, 8 minutos).**

## 4.1.21 PP + OXIDO DE ZINC 10%

| | Probeta 1 | Probeta 2 | Probeta 3 | Media | Desviación típica | Coef. Variación | Límite confianza |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\sigma_y$ (MPa) | 6,32 | 6,38 | 4,99 | **5,90** | 0,79 | 0,13 | 0,69 |
| $\sigma_m$ (MPa) | 6,32 | 6,38 | 4,99 | **5,90** | 0,79 | 0,13 | 0,69 |
| $\sigma_b$ (MPa) | 8,11 | 11,07 | 7,16 | **8,78** | 2,04 | 0,23 | 1,79 |
| $\varepsilon_y$ (%) | 16,01 | 19,48 | 30,85 | **22,12** | 7,76 | 0,35 | 6,80 |
| $\varepsilon_m$ (%) | 16,01 | 19,48 | 30,85 | **22,12** | 7,76 | 0,35 | 6,80 |
| $\varepsilon_b$ (%) | 151,05 | 301,90 | 215,68 | **222,88** | 75,69 | 0,34 | 66,34 |
| $E_t$ (MPa) | 111,78 | 85,94 | 76,07 | **91,26** | 18,44 | 0,20 | 16,16 |

**Tabla 44_Resultados ensayo de tracción material PP + OXIDO ZINC 10%**

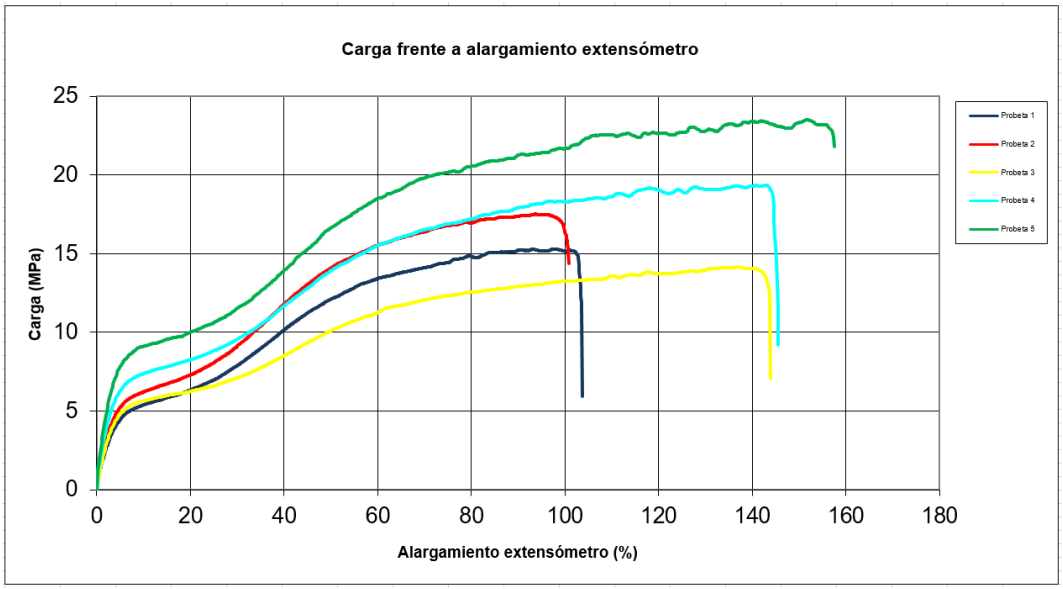



**Gráfica 20_ Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PP + OXIDO ZINC 10%.**

## 4.1.22 PP + OXIDO DE ZINC 10% (HHP)

| | Probeta 1 | Probeta 2 | Probeta 3 | Probeta 4 | Probeta 5 | Media | Desviación típica | Coef. Variación | Límite confianza |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\sigma_y$ (MPa) | 14,82 | 16,98 | 13,29 | 18,31 | 20,23 | **16,73** | 2,75 | 0,16 | 2,41 |
| $\sigma_m$ (MPa) | 14,82 | 16,98 | 13,29 | 18,31 | 20,23 | **16,73** | 2,75 | 0,16 | 2,41 |
| $\sigma_b$ (MPa) | 14,72 | 15,99 | 13,34 | 18,84 | 22,63 | **17,10** | 3,70 | 0,22 | 3,24 |
| $\varepsilon_y$ (%) | 79,17 | 78,53 | 102,99 | 96,34 | 75,86 | **86,58** | 12,24 | 0,14 | 10,73 |
| $\varepsilon_m$ (%) | 79,17 | 78,53 | 102,99 | 96,34 | 75,86 | **86,58** | 12,24 | 0,14 | 10,73 |
| $\varepsilon_b$ (%) | 102,84 | 100,29 | 143,04 | 144,20 | 157,11 | **129,50** | 26,10 | 0,20 | 22,88 |
| $E_t$ (MPa) | 106,70 | 130,54 | 128,72 | 160,44 | 205,51 | **146,38** | 38,18 | 0,26 | 33,47 |

**Tabla 45_Resultados ensayo de tracción material PP + OXIDO ZINC 10% HHP.**

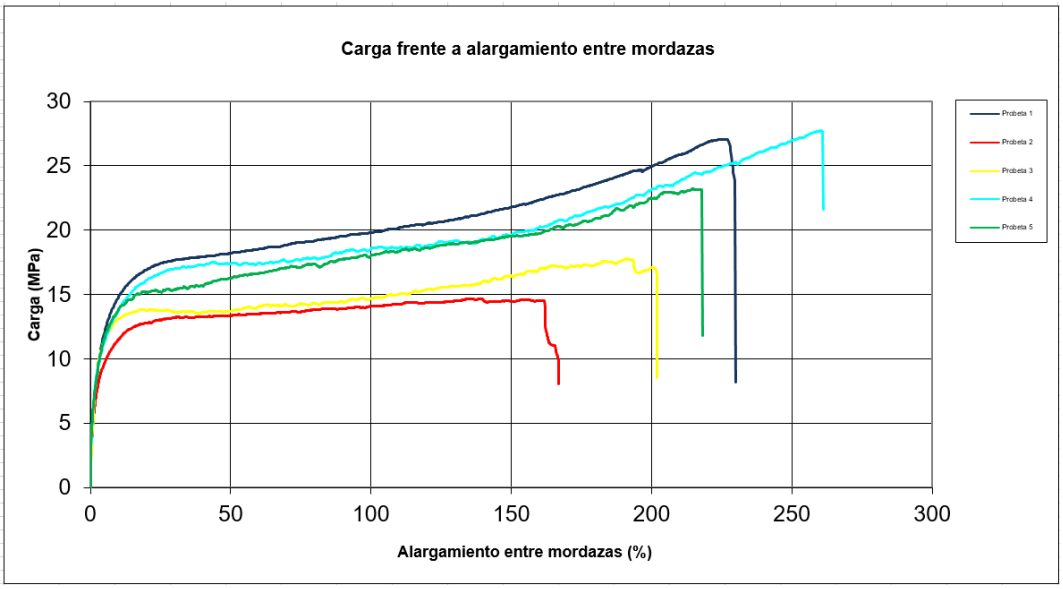



**Gráfica 21_ Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PP + OXIDO ZINC 10% HHP.**

### 4.1.23 PP + TIROSOL 5%

| | Probeta 1 | Probeta 2 | Probeta 3 | Probeta 4 | Probeta 5 | Media | Desviación típica | Coef. Variación | Límite confianza |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$\sigma_y$ (MPa)** | 18,67 | 13,00 | 13,80 | 17,15 | 15,20 | **15,56** | 2,34 | 0,15 | 2,05 |
| **$\sigma_m$ (MPa)** | 18,67 | 13,00 | 13,80 | 17,15 | 15,20 | **15,56** | 2,34 | 0,15 | 2,05 |
| **$\sigma_b$ (MPa)** | 26,24 | 14,48 | 17,59 | 27,65 | 23,18 | **21,83** | 5,64 | 0,26 | 4,94 |
| **$\varepsilon_y$ (%)** | 63,56 | 23,21 | 17,66 | 32,87 | 18,43 | **31,15** | 19,10 | 0,61 | 16,75 |
| **$\varepsilon_m$ (%)** | 63,56 | 23,21 | 17,66 | 32,87 | 18,43 | **31,15** | 19,10 | 0,61 | 16,75 |
| **$\varepsilon_b$ (%)** | 228,20 | 161,88 | 193,58 | 261,08 | 217,89 | **212,53** | 37,27 | 0,18 | 32,67 |
| **$\varepsilon_{ty}$ (%)** | 63,56 | 23,21 | 17,66 | 32,87 | 18,43 | **31,15** | 19,10 | 0,61 | 16,75 |
| **$\varepsilon_{tM}$ (%)** | 63,56 | 23,21 | 17,66 | 32,87 | 18,43 | **31,15** | 19,10 | 0,61 | 16,75 |
| **$\varepsilon_{tB}$ (%)** | 228,20 | 161,88 | 193,58 | 261,08 | 217,89 | **212,53** | 37,27 | 0,18 | 32,67 |
| **$E_t$ (MPa)** | 296,14 | 309,78 | 403,56 | 356,99 | 313,96 | **336,09** | 44,07 | 0,13 | 38,62 |

**Tabla 46_Resultados ensayo de tracción material PP + TIROSOL 5%.**

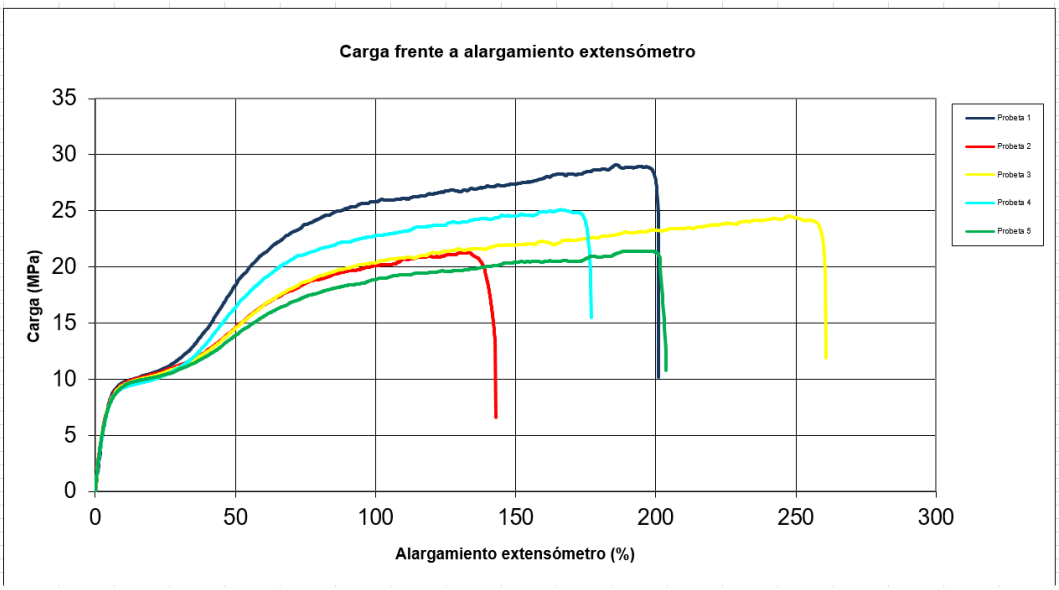



**Gráfica 22_ Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PP + TIROSOL 5%.**

## 4.1.24 PP + TIROSOL 5% (HHP)

| | Probeta 1 | Probeta 2 | Probeta 3 | Probeta 4 | Probeta 5 | Media | Desviación típica | Coef. Variación | Límite confianza |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\sigma_y$ (MPa) | 25,80 | 19,70 | 20,86 | 23,57 | 19,31 | **21,85** | 2,77 | 0,13 | 2,43 |
| $\sigma_m$ (MPa) | 25,80 | 19,70 | 20,86 | 23,57 | 19,31 | **21,85** | 2,77 | 0,13 | 2,43 |
| $\sigma_b$ (MPa) | 27,73 | 18,37 | 23,21 | 23,68 | 20,76 | **22,75** | 3,50 | 0,15 | 3,07 |
| $\varepsilon_y$ (%) | 98,47 | 91,62 | 111,22 | 115,31 | 109,54 | **105,23** | 9,83 | 0,09 | 8,62 |
| $\varepsilon_m$ (%) | 98,47 | 91,62 | 111,22 | 115,31 | 109,54 | **105,23** | 9,83 | 0,09 | 8,62 |
| $\varepsilon_b$ (%) | 199,90 | 140,17 | 258,99 | 175,21 | 201,42 | **195,14** | 43,47 | 0,22 | 38,10 |
| $E_t$ (MPa) | 206,12 | 196,11 | 198,25 | 178,65 | 203,14 | **196,46** | 10,71 | 0,05 | 9,39 |

**Tabla 47_Resultados ensayo de tracción material PP + TIROSOL 5% HHP.**

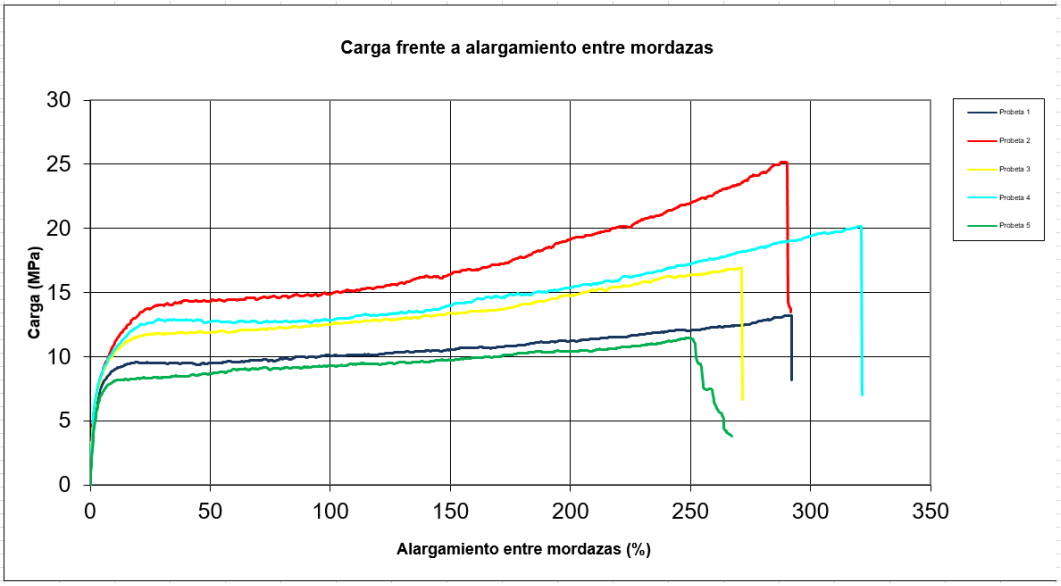



**Gráfica 23_ Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PP + TIROSOL 5%.**

## 4.1.25 PP + ACETATO DE ZINC 5%

| | Probeta 1 | Probeta 2 | Probeta 3 | Probeta 4 | Probeta 5 | Media | Desviación típica | Coef. Variación | Límite confianza |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$\sigma_y$ (MPa)** | 9,54 | 14,11 | 11,76 | 12,87 | 8,19 | **11,29** | 2,42 | 0,21 | 2,12 |
| **$\sigma_m$ (MPa)** | 9,54 | 14,11 | 11,76 | 12,87 | 8,19 | **11,29** | 2,42 | 0,21 | 2,12 |
| **$\sigma_b$ (MPa)** | 13,20 | 25,07 | 16,89 | 20,18 | 11,24 | **17,31** | 5,53 | 0,32 | 4,85 |
| **$\varepsilon_y$ (%)** | 18,61 | 31,73 | 22,97 | 27,90 | 11,31 | **22,50** | 7,98 | 0,35 | 7,00 |
| **$\varepsilon_m$ (%)** | 18,61 | 31,73 | 22,97 | 27,90 | 11,31 | **22,50** | 7,98 | 0,35 | 7,00 |
| **$\varepsilon_b$ (%)** | 291,99 | 290,34 | 271,41 | 321,31 | 251,34 | **285,28** | 26,04 | 0,09 | 22,83 |
| **$\varepsilon_{ty}$ (%)** | 18,61 | 31,73 | 22,97 | 27,90 | 11,31 | **22,50** | 7,98 | 0,35 | 7,00 |
| **$\varepsilon_{tM}$ (%)** | 18,61 | 31,73 | 22,97 | 27,90 | 11,31 | **22,50** | 7,98 | 0,35 | 7,00 |
| **$\varepsilon_{tB}$ (%)** | 291,99 | 290,34 | 271,41 | 321,31 | 251,34 | **285,28** | 26,04 | 0,09 | 22,83 |
| **$E_t$ (MPa)** | 295,41 | 315,26 | 336,04 | 345,66 | 246,88 | **307,85** | 39,21 | 0,13 | 34,37 |

**Tabla 48_Resultados ensayo de tracción material PP + ACETATO ZINC 5%.**

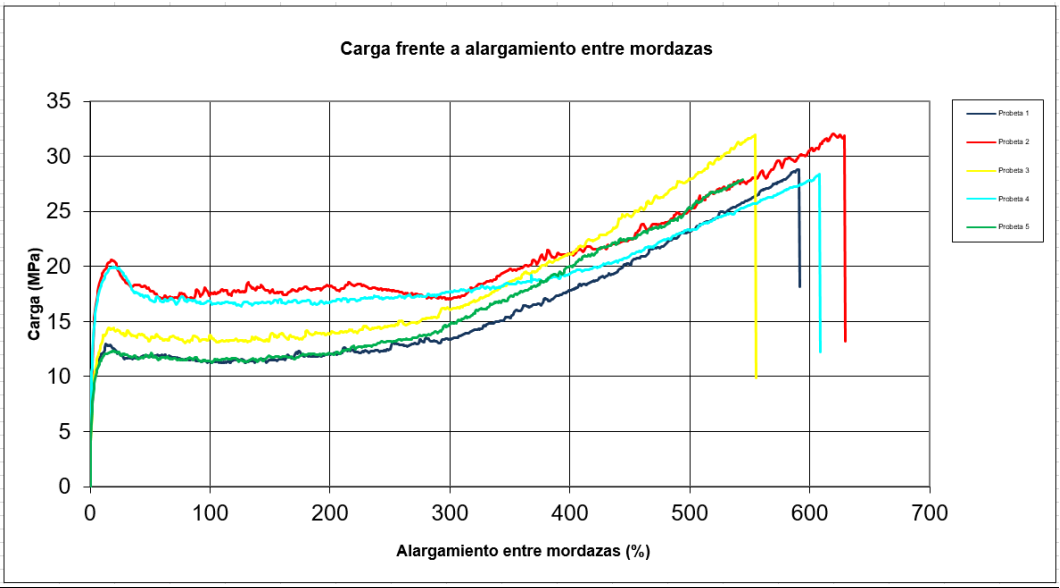



**Gráfica 24_ Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PP + ACETATO ZINC 5%.**

## 4.1.26 PP + ACETATO DE ZINC 5% (HHP)

| | Probeta 1 | Probeta 2 | Probeta 3 | Probeta 4 | Probeta 5 | Media | Desviación típica | Coef. Variación | Límite confianza |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\sigma_y$ (MPa) | 12,93 | 20,42 | 14,42 | 19,88 | 12,28 | **15,99** | 3,88 | 0,24 | 3,40 |
| $\sigma_m$ (MPa) | 12,93 | 20,42 | 14,42 | 19,88 | 12,28 | **15,99** | 3,88 | 0,24 | 3,40 |
| $\sigma_b$ (MPa) | 28,77 | 31,84 | 31,94 | 28,34 | 27,86 | **29,75** | 1,98 | 0,07 | 1,74 |
| $\varepsilon_y$ (%) | 13,05 | 16,53 | 15,14 | 18,44 | 18,53 | **16,34** | 2,32 | 0,14 | 2,03 |
| $\varepsilon_m$ (%) | 13,05 | 16,53 | 15,14 | 18,44 | 18,53 | **16,34** | 2,32 | 0,14 | 2,03 |
| $\varepsilon_b$ (%) | 590,84 | 628,92 | 554,44 | 608,29 | 544,06 | **585,31** | 35,76 | 0,06 | 31,35 |
| $E_t$ (MPa) | | | | | | | | | |

**Tabla 49_Resultados ensayo de tracción material PP + ACETATO ZINC 5% HHP.**

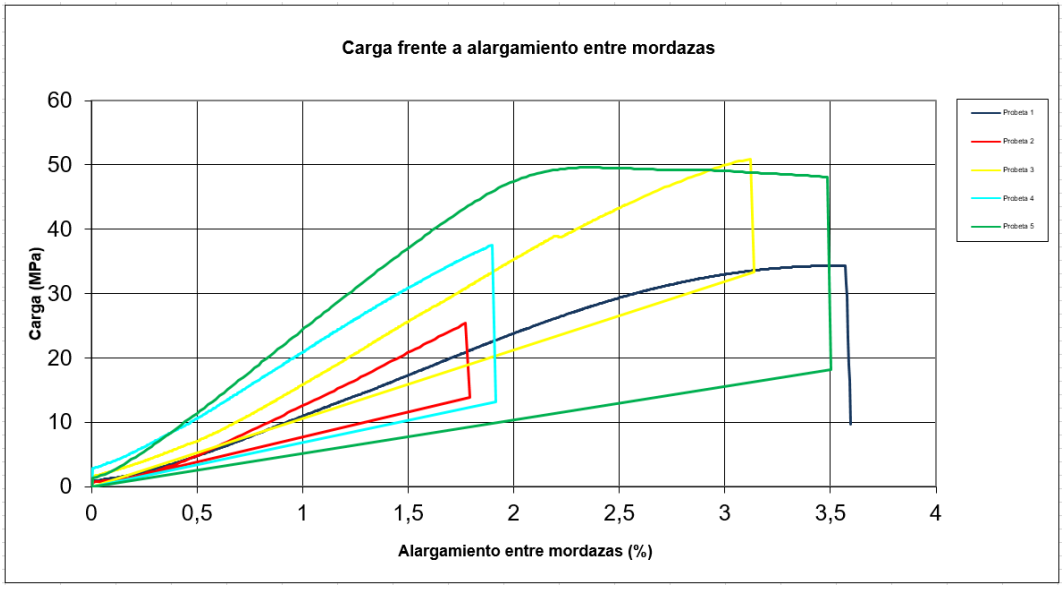



**Gráfica 25_Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PP + ACETATO ZINC 5% HHP (680 MPa, 8 minutos).**

## 4.1.27 PLA

| | Probeta 1 | Probeta 2 | Probeta 3 | Probeta 4 | Probeta 5 | Media | Desviación típica | Coef. Variación | Límite confianza |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\sigma_y$ (MPa) | --- | --- | --- | --- | --- | | | | |
| $\sigma_m$ (MPa) | 7,84 | 13,15 | 15,35 | 11,42 | 8,78 | **11,31** | 3,09 | 0,27 | 2,71 |
| $\sigma_b$ (MPa) | 7,84 | 13,15 | 15,35 | 11,42 | 8,78 | **11,31** | 3,09 | 0,27 | 2,71 |
| $\varepsilon_y$ (%) | --- | --- | --- | --- | --- | | | | |
| $\varepsilon_m$ (%) | 0,66 | 0,87 | 1,08 | 0,81 | 1,32 | **0,95** | 0,26 | 0,27 | 0,22 |
| $\varepsilon_b$ (%) | 0,66 | 0,87 | 1,08 | 0,81 | 1,32 | **0,95** | 0,26 | 0,27 | 0,22 |
| $\varepsilon_{ty}$ (%) | --- | --- | --- | --- | --- | | | | |
| $\varepsilon_{tM}$ (%) | 0,66 | 0,87 | 1,08 | 0,81 | 1,32 | **0,95** | 0,26 | 0,27 | 0,22 |
| $\varepsilon_{tb}$ (%) | 0,66 | 0,87 | 1,08 | 0,81 | 1,32 | **0,95** | 0,26 | 0,27 | 0,22 |
| $E_t$ (MPa) | 1078,78 | 1326,55 | 1368,96 | 1103,34 | 646,93 | **1104,91** | 286,91 | 0,26 | 251,49 |

**Tabla 50_Resultados ensayo de tracción material PLA.**

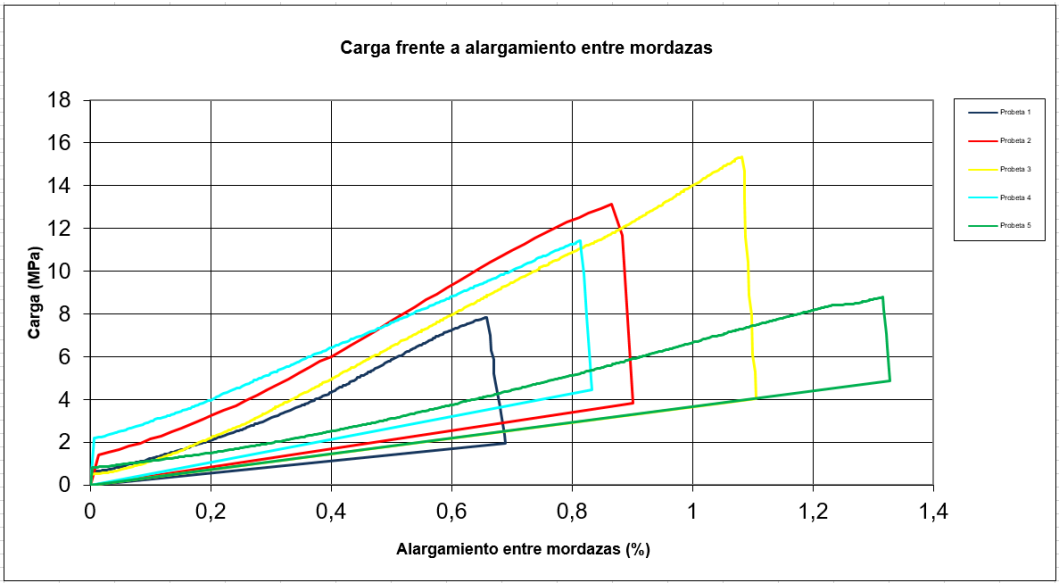



**Gráfica 26_Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PLA.**

## 4.1.28 PLA (HHP)

| | Probeta 1 | Probeta 2 | Probeta 3 | Probeta 4 | Probeta 5 | Media | Desviación típica | Coef. Variación | Límite confianza |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$\sigma_y$ (MPa)** | --- | --- | --- | --- | --- | | | | |
| **$\sigma_m$ (MPa)** | 7,84 | 13,15 | 15,35 | 11,42 | 8,78 | **11,31** | 3,09 | 0,27 | 2,71 |
| **$\sigma_b$ (MPa)** | 7,84 | 13,15 | 15,35 | 11,42 | 8,78 | **11,31** | 3,09 | 0,27 | 2,71 |
| **$\varepsilon_y$ (%)** | --- | --- | --- | --- | --- | | | | |
| **$\varepsilon_m$ (%)** | 0,66 | 0,87 | 1,08 | 0,81 | 1,32 | **0,95** | 0,26 | 0,27 | 0,22 |
| **$\varepsilon_b$ (%)** | 0,66 | 0,87 | 1,08 | 0,81 | 1,32 | **0,95** | 0,26 | 0,27 | 0,22 |
| **$\varepsilon_{ty}$ (%)** | --- | --- | --- | --- | --- | | | | |
| **$\varepsilon_{tM}$ (%)** | 0,66 | 0,87 | 1,08 | 0,81 | 1,32 | **0,95** | 0,26 | 0,27 | 0,22 |
| **$\varepsilon_{tB}$ (%)** | 0,66 | 0,87 | 1,08 | 0,81 | 1,32 | **0,95** | 0,26 | 0,27 | 0,22 |
| **$E_t$ (MPa)** | 1078,78 | 1326,55 | 1368,96 | 1103,34 | 646,93 | **1104,91** | 286,91 | 0,26 | 251,49 |

**Tabla 51_Resultados ensayo de tracción material PLA HHP (680 MPa, 8 minutos).**



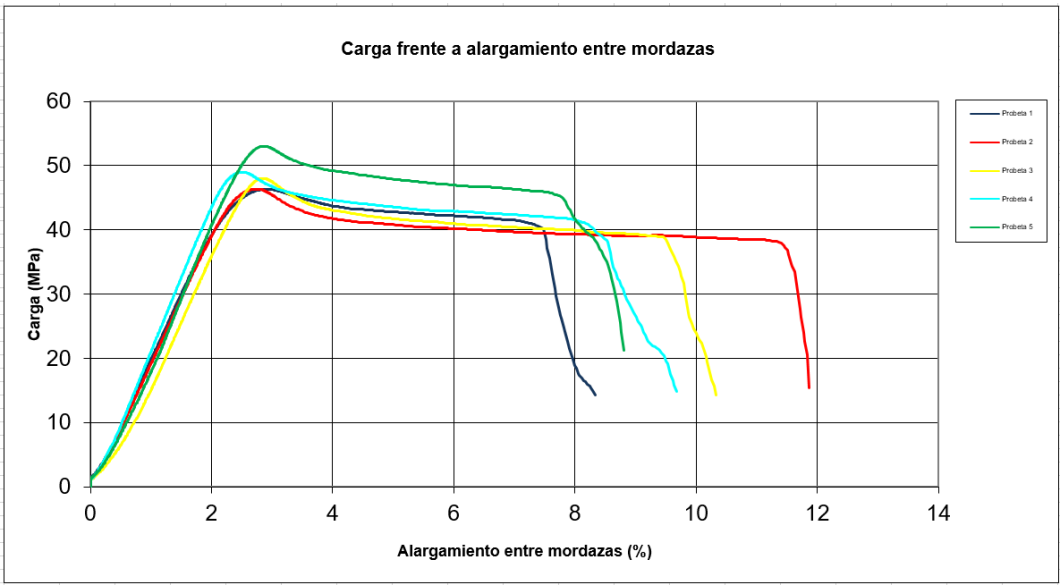

**Gráfica 27_Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PLA HHP (680 MPa, 8 minutos).**

## 4.1.29 PLA + TIROSOL 5%

| | Probeta 1 | Probeta 2 | Probeta 3 | Probeta 4 | Probeta 5 | Media | Desviación típica | Coef. Variación | Límite confianza |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$\sigma_y$ (MPa)** | 46,33 | 46,34 | 48,01 | 48,95 | 53,02 | **48,53** | 2,75 | 0,06 | 2,41 |
| **$\sigma_m$ (MPa)** | 46,33 | 46,34 | 48,01 | 48,95 | 53,02 | **48,53** | 2,75 | 0,06 | 2,41 |
| **$\sigma_b$ (MPa)** | 40,12 | 37,31 | 38,56 | 38,12 | 44,90 | **39,80** | 3,03 | 0,08 | 2,66 |
| **$\varepsilon_y$ (%)** | 2,90 | 2,72 | 2,83 | 2,49 | 2,85 | **2,76** | 0,16 | 0,06 | 0,14 |
| **$\varepsilon_m$ (%)** | 2,90 | 2,72 | 2,83 | 2,49 | 2,85 | **2,76** | 0,16 | 0,06 | 0,14 |
| **$\varepsilon_b$ (%)** | 7,48 | 11,47 | 9,50 | 8,55 | 7,81 | **8,96** | 1,60 | 0,18 | 1,41 |
| **$\varepsilon_{ty}$ (%)** | 2,90 | 2,72 | 2,83 | 2,49 | 2,85 | **2,76** | 0,16 | 0,06 | 0,14 |
| **$\varepsilon_{tM}$ (%)** | 2,90 | 2,72 | 2,83 | 2,49 | 2,85 | **2,76** | 0,16 | 0,06 | 0,14 |
| **$\varepsilon_{tB}$ (%)** | 7,48 | 11,47 | 9,50 | 8,55 | 7,81 | **8,96** | 1,60 | 0,18 | 1,41 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$E_t$ (MPa)** | 1374,91 | 1471,40 | 898,33 | 1499,91 | 1179,72 | **1284,85** | 249,81 | 0,19 | 218,96 |

**Tabla 52_Resultados ensayo de tracción material PLA + TIROSOL 5%.**



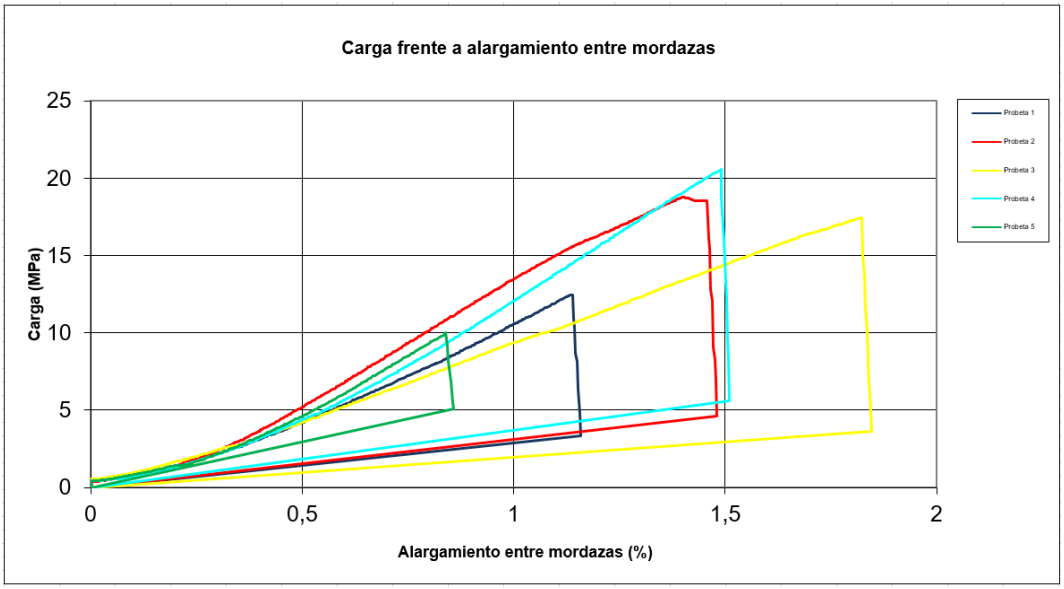

**Gráfica 28_Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PLA + TIROSOL 5%.**

## 4.1.30 PLA + TIROSOL 5% (HHP)

| | Probeta 1 | Probeta 2 | Probeta 3 | Probeta 4 | Probeta 5 | Media | Desviación típica | Coef. Variación | Límite confianza |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$\sigma_y$ (MPa)** | --- | --- | --- | --- | --- | | | | |
| **$\sigma_m$ (MPa)** | 12,47 | 18,54 | 17,44 | 20,55 | 10,01 | **15,80** | 4,40 | 0,28 | 3,86 |
| **$\sigma_b$ (MPa)** | 12,47 | 18,54 | 17,44 | 20,55 | 10,01 | **15,80** | 4,40 | 0,28 | 3,86 |
| **$\varepsilon_y$ (%)** | --- | --- | --- | --- | --- | | | | |
| **$\varepsilon_m$ (%)** | 1,14 | 1,46 | 1,82 | 1,49 | 0,84 | **1,35** | 0,37 | 0,28 | 0,33 |
| **$\varepsilon_b$ (%)** | 1,14 | 1,46 | 1,82 | 1,49 | 0,84 | **1,35** | 0,37 | 0,28 | 0,33 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\varepsilon_{ty}$ (%) | --- | --- | --- | --- | --- | | | | |
| $\varepsilon_{tM}$ (%) | 1,14 | 1,46 | 1,82 | 1,49 | 0,84 | **1,35** | 0,37 | 0,28 | 0,33 |
| $\varepsilon_{tB}$ (%) | 1,14 | 1,46 | 1,82 | 1,49 | 0,84 | **1,35** | 0,37 | 0,28 | 0,33 |
| $E_t$ (MPa) | 1092,35 | 1470,97 | 973,51 | 1468,46 | 1192,95 | **1239,65** | 223,92 | 0,18 | 196,28 |

**Tabla 53_Resultados ensayo de tracción material PLA + TIROSOL 5% HHP (680 MPa, 8 minutos).**



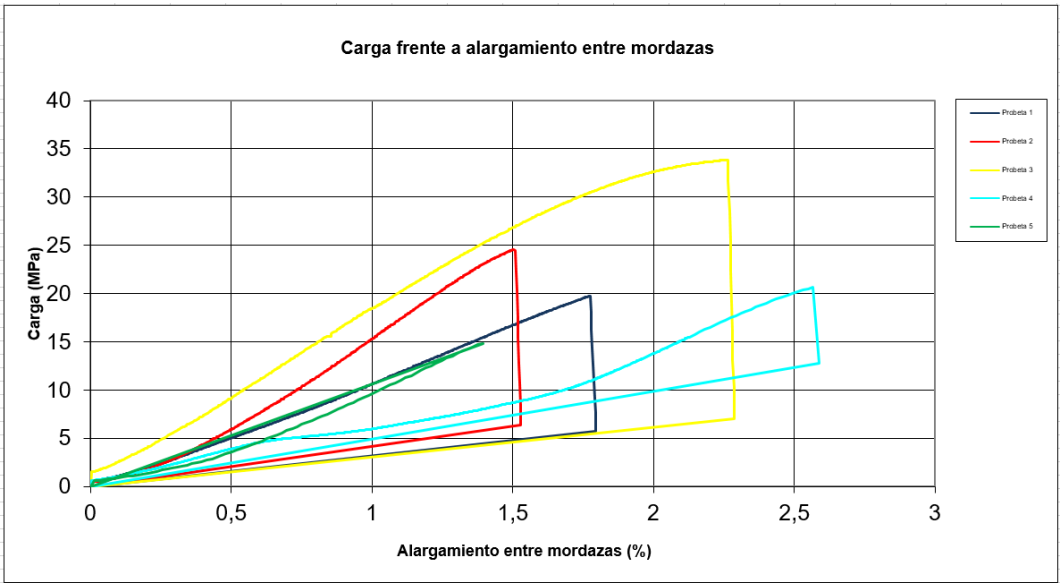

**Gráfica 29_Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PLA + TIROSOL 5% HHP (680 MPa, 8 minutos).**

## 4.1.31 PLA + ACETATO DE ZINC 0.5%

| | Probeta 1 | Probeta 2 | Probeta 3 | Probeta 4 | Probeta 5 | Media | Desviación típica | Coef. Variación | Límite confianza |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\sigma_y$ (MPa) | --- | --- | --- | --- | --- | | | | |
| $\sigma_m$ (MPa) | 19,74 | 24,46 | 33,84 | 20,64 | 14,85 | **22,70** | 7,10 | 0,31 | 6,23 |
| $\sigma_b$ (MPa) | 19,74 | 24,46 | 33,84 | 20,64 | 14,85 | **22,70** | 7,10 | 0,31 | 6,23 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\varepsilon_y$ (%) | --- | --- | --- | --- | --- | | | | |
| $\varepsilon_m$ (%) | 1,78 | 1,51 | 2,27 | 2,57 | 1,39 | **1,90** | 0,50 | 0,26 | 0,44 |
| $\varepsilon_b$ (%) | 1,78 | 1,51 | 2,27 | 2,57 | 1,39 | **1,90** | 0,50 | 0,26 | 0,44 |
| $\varepsilon_{ty}$ (%) | --- | --- | --- | --- | --- | | | | |
| $\varepsilon_{tM}$ (%) | 1,78 | 1,51 | 2,27 | 2,57 | 1,39 | **1,90** | 0,50 | 0,26 | 0,44 |
| $\varepsilon_{tB}$ (%) | 1,78 | 1,51 | 2,27 | 2,57 | 1,39 | **1,90** | 0,50 | 0,26 | 0,44 |
| $E_t$ (MPa) | 1117,89 | 1773,14 | 1782,08 | 509,71 | 1101,10 | **1256,78** | 534,84 | 0,43 | 468,80 |

**Tabla 54_Resultados ensayo de tracción material PLA + ACETATO ZINC 0.5%.**



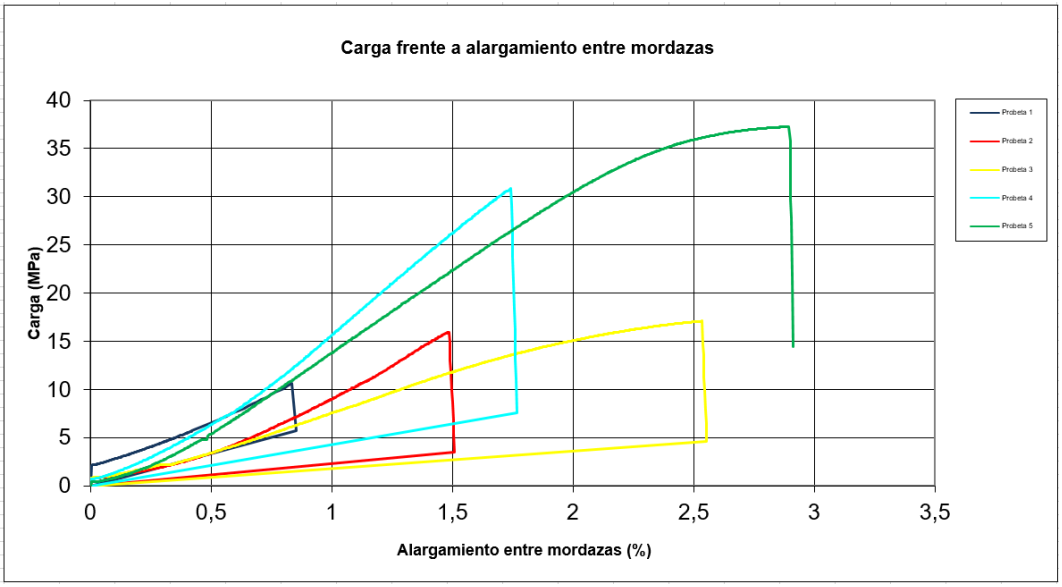

**Gráfica 30_Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PLA + ACETATO ZINC 0.5%.**

## 4.1.32 PLA + ACETATO DE ZINC 0.5% (HHP)

| | Probeta 1 | Probeta 2 | Probeta 3 | Probeta 4 | Probeta 5 | Media | Desviación típica | Coef. Variación | Límite confianza |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\sigma_y$ (MPa) | --- | --- | --- | --- | --- | | | | |
| $\sigma_m$ (MPa) | 10,59 | 15,94 | 17,08 | 30,82 | 37,24 | **22,33** | 11,19 | 0,50 | 9,81 |
| $\sigma_b$ (MPa) | 10,59 | 15,94 | 17,08 | 30,82 | 37,24 | **22,33** | 11,19 | 0,50 | 9,81 |
| $\varepsilon_y$ (%) | --- | --- | --- | --- | --- | | | | |
| $\varepsilon_m$ (%) | 0,84 | 1,49 | 2,54 | 1,74 | 2,90 | **1,90** | 0,83 | 0,43 | 0,72 |
| $\varepsilon_b$ (%) | 0,84 | 1,49 | 2,54 | 1,74 | 2,90 | **1,90** | 0,83 | 0,43 | 0,72 |
| $\varepsilon_{ty}$ (%) | --- | --- | --- | --- | --- | | | | |
| $\varepsilon_{tM}$ (%) | 0,84 | 1,49 | 2,54 | 1,74 | 2,90 | **1,90** | 0,83 | 0,43 | 0,72 |
| $\varepsilon_{tB}$ (%) | 0,84 | 1,49 | 2,54 | 1,74 | 2,90 | **1,90** | 0,83 | 0,43 | 0,72 |
| $E_t$ (MPa) | 953,12 | 1077,68 | 779,54 | 1797,30 | 1575,80 | **1236,69** | 431,27 | 0,35 | 378,02 |

**Tabla 55_Resultados ensayo de tracción material PLA + ACETATO ZINC 0.5% HHP (680 MPa, 8 minutos).**

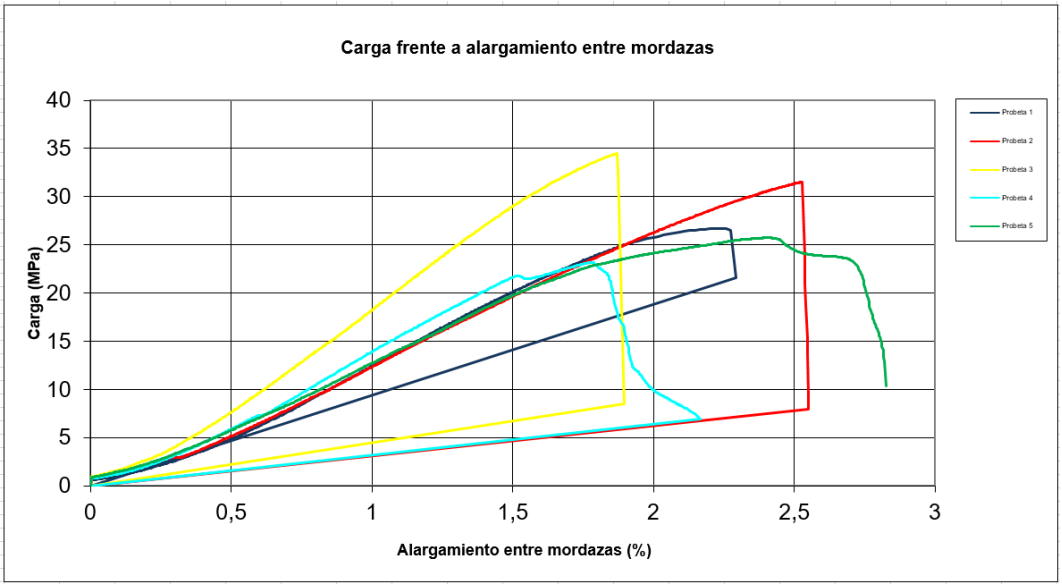



**Gráfica 31_Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PLA + ACETATO ZINC 0.5% HHP (680 MPa, 8 minutos).**

## 4.1.33 PLA + OXIDO DE ZINC 1%

| | Probeta 1 | Probeta 2 | Probeta 3 | Probeta 4 | Probeta 5 | Media | Desviación típica | Coef. Variación | Límite confianza |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\sigma_y$ (MPa) | --- | --- | --- | --- | --- | | | | |
| $\sigma_m$ (MPa) | 26,49 | 31,52 | 34,51 | 21,75 | 22,22 | **27,30** | 5,64 | 0,21 | 4,94 |
| $\sigma_b$ (MPa) | 26,49 | 31,52 | 34,51 | 21,75 | 22,22 | **27,30** | 5,64 | 0,21 | 4,94 |
| $\varepsilon_y$ (%) | --- | --- | --- | --- | --- | | | | |
| $\varepsilon_m$ (%) | 2,28 | 2,53 | 1,87 | 1,84 | 2,73 | **2,25** | 0,39 | 0,18 | 0,35 |
| $\varepsilon_b$ (%) | 2,28 | 2,53 | 1,87 | 1,84 | 2,73 | **2,25** | 0,39 | 0,18 | 0,35 |
| $\varepsilon_{ty}$ (%) | --- | --- | --- | --- | --- | | | | |
| $\varepsilon_{tM}$ (%) | 2,28 | 2,53 | 1,87 | 1,84 | 2,73 | **2,25** | 0,39 | 0,18 | 0,35 |
| $\varepsilon_{tB}$ (%) | 2,28 | 2,53 | 1,87 | 1,84 | 2,73 | **2,25** | 0,39 | 0,18 | 0,35 |
| $E_t$ (MPa) | 1414,62 | 1349,66 | 2022,99 | 1514,13 | 1333,45 | **1526,97** | 286,23 | 0,19 | 250,89 |

**Tabla 56_Resultados ensayo de tracción material PLA + OXIDO ZINC 1%.**

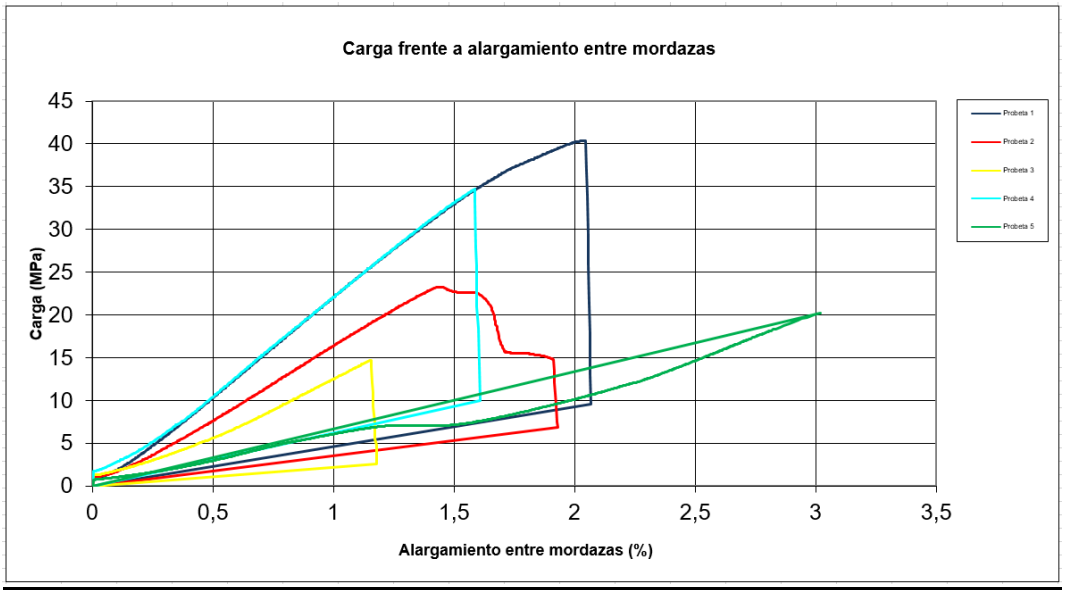



**Gráfica 32_Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PLA + OXIDO ZINC 1%.**

## 4.1.34 PLA + OXIDO DE ZINC 1% (HHP)

| | Probeta 1 | Probeta 2 | Probeta 3 | Probeta 4 | Probeta 5 | Media | Desviación típica | Coef. Variación | Límite confianza |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$\sigma_y$ (MPa)** | --- | --- | --- | --- | --- | | | | |
| **$\sigma_m$ (MPa)** | 40,32 | 20,78 | 14,69 | 34,70 | 20,25 | **26,15** | 10,83 | 0,41 | 9,49 |
| **$\sigma_b$ (MPa)** | 40,32 | 20,78 | 14,69 | 34,70 | 20,25 | **26,15** | 10,83 | 0,41 | 9,49 |
| **$\varepsilon_y$ (%)** | --- | --- | --- | --- | --- | | | | |
| **$\varepsilon_m$ (%)** | 2,05 | 1,66 | 1,16 | 1,59 | 3,02 | **1,89** | 0,70 | 0,37 | 0,62 |
| **$\varepsilon_b$ (%)** | 2,05 | 1,66 | 1,16 | 1,59 | 3,02 | **1,89** | 0,70 | 0,37 | 0,62 |
| **$\varepsilon_{ty}$ (%)** | --- | --- | --- | --- | --- | | | | |
| **$\varepsilon_{tM}$ (%)** | 2,05 | 1,66 | 1,16 | 1,59 | 3,02 | **1,89** | 0,70 | 0,37 | 0,62 |
| **$\varepsilon_{tB}$ (%)** | 2,05 | 1,66 | 1,16 | 1,59 | 3,02 | **1,89** | 0,70 | 0,37 | 0,62 |
| **$E_t$ (MPa)** | 2279,65 | 1676,04 | 1170,71 | 2233,80 | 516,72 | **1575,38** | 745,68 | 0,47 | 653,61 |

**Tabla 57_Resultados ensayo de tracción material PLA + OXIDO ZINC 1% HHP (680 MPa, 8 minutos)**




**Gráfica 33_Carga frente alargamiento entre mordazas ensayo tracción material PLA + OXIDO ZINC 1% HHP (680 MPa, 8 minutos).**

## 4.2 ENSAYO DE COLORIMETRÍA

### 4.2.1 POLIESTIRENO

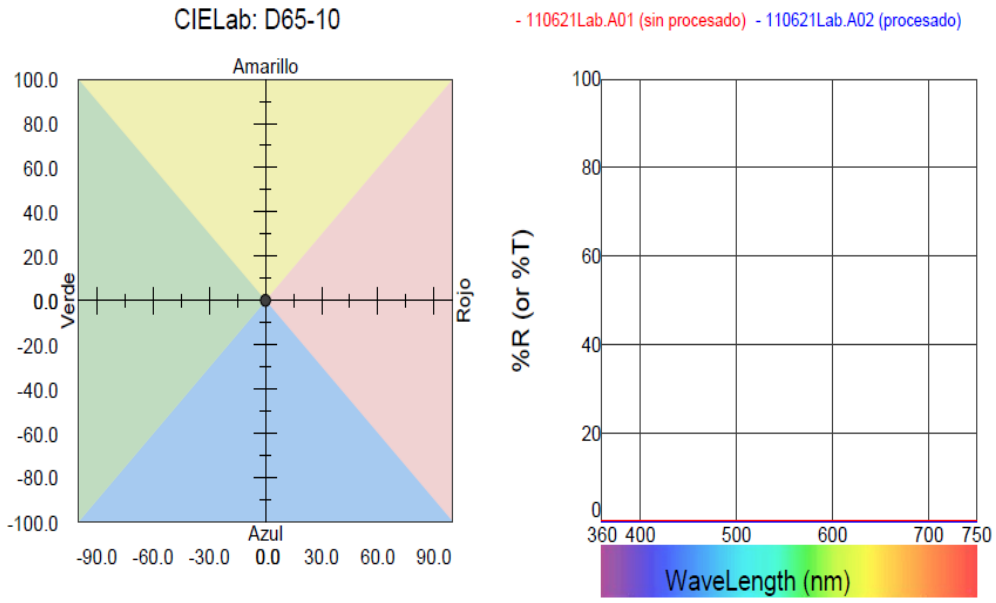



**Imagen 49_Comparativa resultados ensayo de colorimetría por transmisión material PS Y PS HHP (680 MPa, 8 minutos).**

Como se puede apreciar (imagen 49), antes y después de ser sometido al tratamiento por altas presiones hidrostáticas en las que las muestras han sido tratadas a 680 MPa durante 8 minutos, se obtiene que los espectros de color resultantes son prácticamente idénticos, por lo que podemos decir que no se ven afectados por el procesado, por lo cual la transmisión de la luz es igual antes y después (un aumento en la transmisión sería perjudicial para el alimento que va a albergar el envase ya que, normalmente se ven afectados por el paso de la luz ya que lo deteriora con más rapidez).

### 4.2.2 PET-EVOH-PE

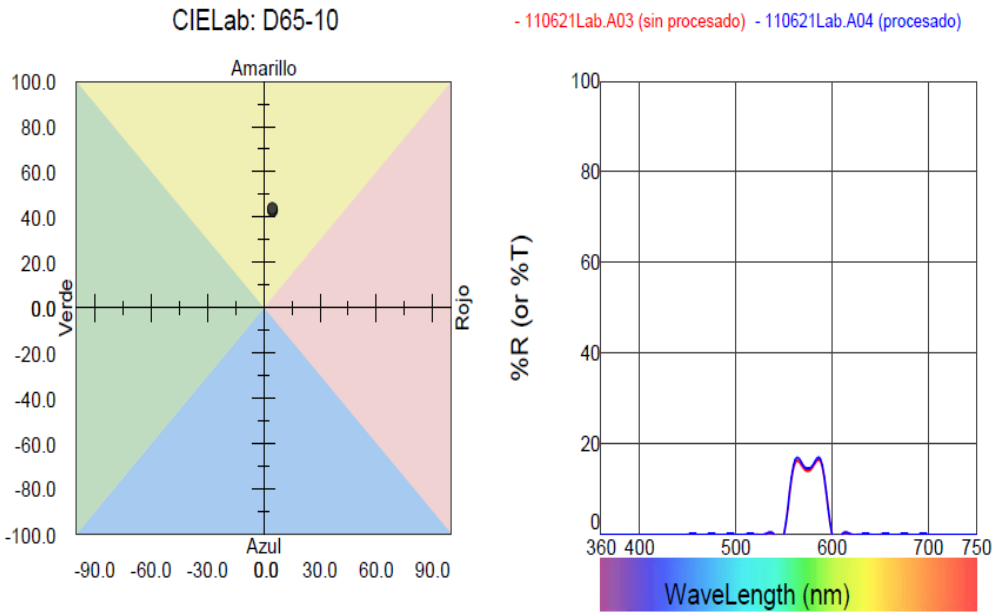



**Imagen 50_Comparativa resultados ensayo de colorimetría por transmisión material PET-EVOH-PE y PET-EVOH-PE HHP (680 MPa, 8 minutos).**

Como se puede apreciar (imagen 50), antes y después de ser sometido al tratamiento por altas presiones hidrostáticas en las que las muestras han sido tratadas a 680 MPa durante 8 minutos, los espectros de color resultantes son prácticamente idénticos, por lo que podemos decir que no se ven afectados por el procesado, por lo cual la transmisión de la luz es igual antes y después (un aumento en la transmisión sería perjudicial para el alimento que va a albergar el envase ya que, normalmente se ven afectados por el paso de la luz ya que lo deteriora con más rapidez).

### 4.2.3 PVC-AL

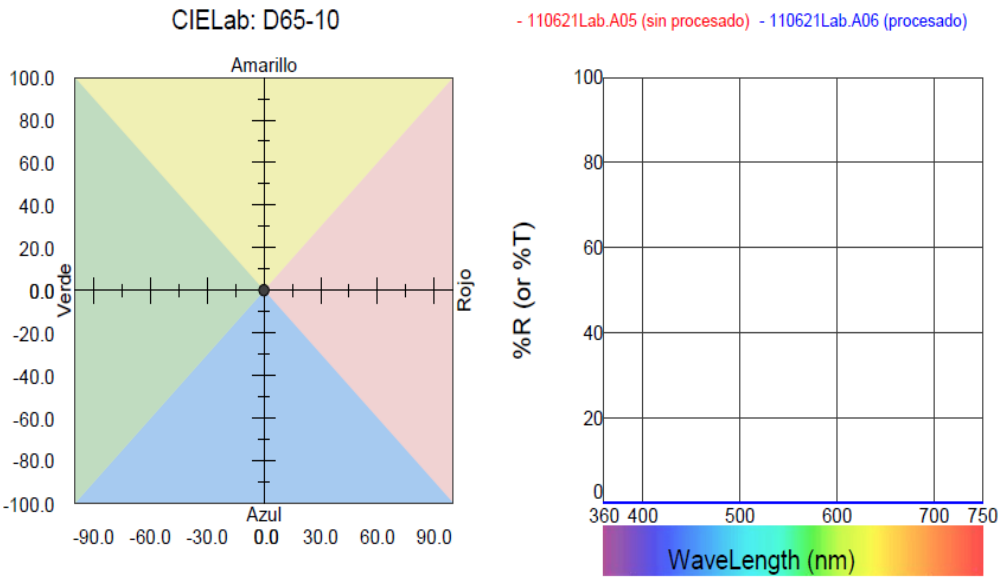



**Imagen 51_Comparativa resultados ensayo de colorimetría por transmisión material PVC-AL y PVC-AL HHP (680 MPa, 8 minutos).**

Como se puede apreciar, antes y después de ser sometido al tratamiento por altas presiones hidrostáticas, en las que las muestras han sido tratadas a 680 MPa durante 8 minutos, los espectros de color resultantes son prácticamente idénticos, ambos presentan un porcentaje de transmisión prácticamente nulo, rondando el 0, debido a que se tratan de materiales opacos que, unidos al considerable espesor que presentan, por lo que podemos decir que no se ven afectados por el procesado, por lo cual la transmisión de la luz es igual antes y después (un aumento en la transmisión sería perjudicial para el alimento que va a albergar el envase ya que, normalmente se ven afectados por el paso de la luz ya que lo deteriora con más rapidez).

### 4.2.4 PET

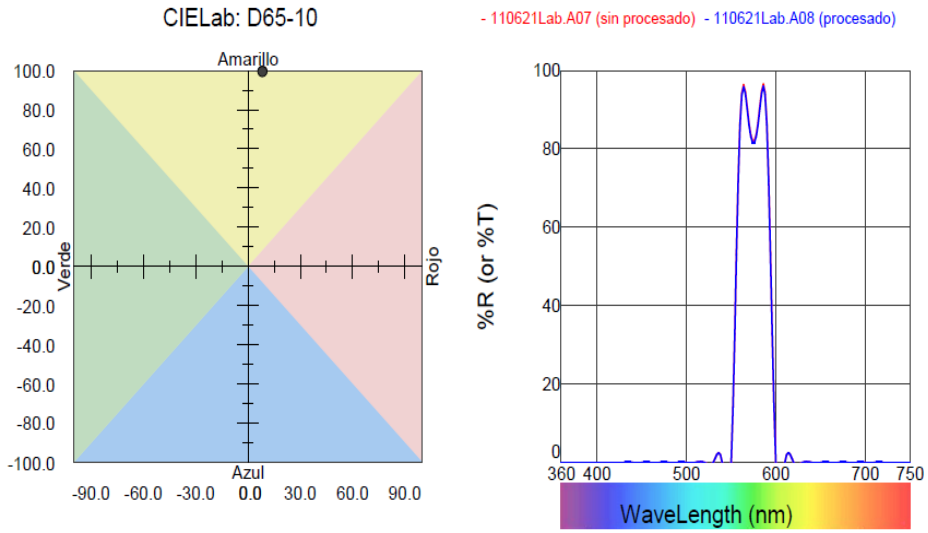



**Imagen 52_Comparativa resultados ensayo de colorimetría por transmisión material PET Y PET HHP (680 MPa, 8 minutos).**

Como se puede apreciar (imagen 52), antes y después de ser sometido al tratamiento por altas presiones hidrostáticas en las que las muestras han sido tratadas a 680 MPa durante 8 minutos los espectros de color resultantes son prácticamente idénticos, por lo que podemos decir que no se ven afectados por el procesado, por lo cual la transmisión de la luz es igual antes y después (un aumento en la transmisión sería perjudicial para el alimento que va a albergar el envase ya que, normalmente se ven afectados por el paso de la luz ya que lo deteriora con más rapidez).

Se aprecia que, ambos, en la región del espectro entre 550 nm y 600 nm se produce una transmisión de la luz de casi un 100%. Dicha región está comprendida dentro del rango del espectro visible (400-700 nm). Es por ello que el material PET es un material ampliamente empleado por el elevado grado de transparencia que aporta.

También se observa que, ambos presentan un color ligeramente amarillento, según la escala CIE-Lab D65-10.

### 4.2.5 PE-PET

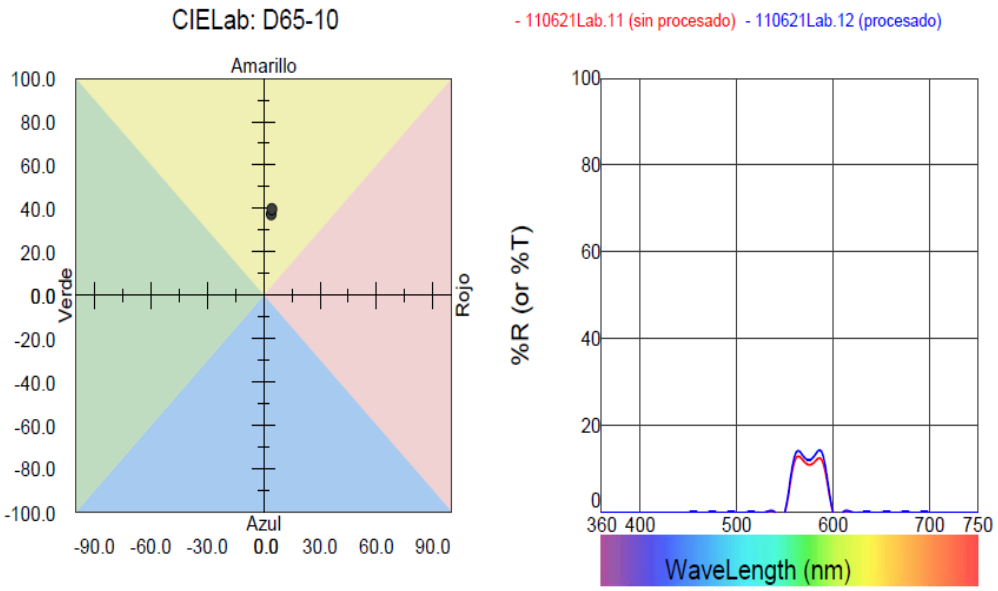



**Imagen 53_Comparativa resultados ensayo de colorimetría por transmisión material PE-PET y PE-PET HHP (680 MPa, 8 minutos).**

Como se puede apreciar (imagen 53), antes y después de ser sometido al tratamiento por altas presiones hidrostáticas, en las que las muestras han sido tratadas a 680 MPa durante 8 minutos, los espectros de color resultantes son prácticamente idénticos, alrededor del 15% de transmisión en la región visible del espectro obtenido, aunque se observa que es ligeramente superior en el caso de la muestra después del tratamiento HHP. También se observa que, ambos presentan un color ligeramente amarillento, según la escala CIE-Lab D65-10.

### 4.2.6 PE

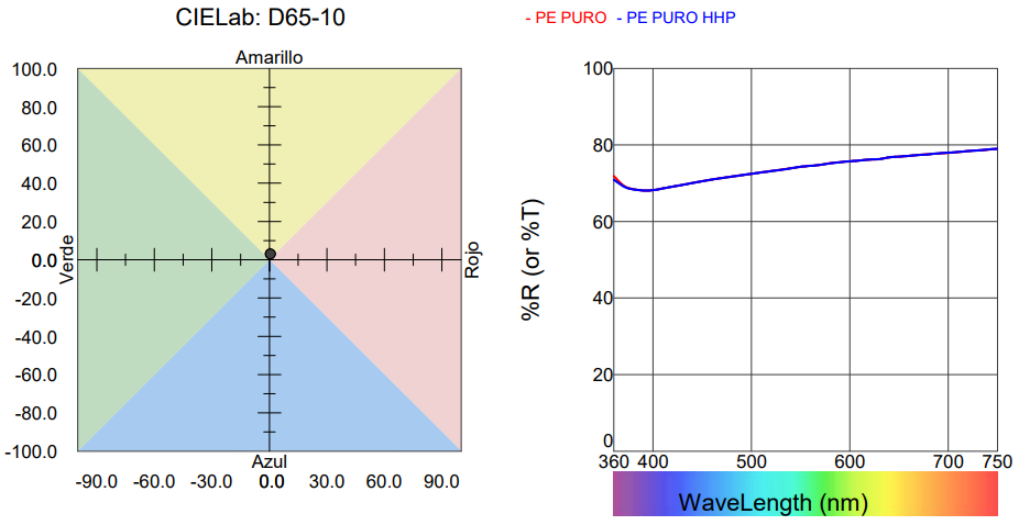



**Imagen 54_Comparativa resultados ensayo de colorimetría por transmisión material PE y PE HHP (680 MPa, 8 minutos).**

Como se puede apreciar (imagen 54), antes y después de ser sometido al tratamiento por altas presiones hidrostáticas, en las que las muestras han sido tratadas a 680 MPa durante 8 minutos, los espectros de color resultantes son prácticamente idénticos, entre un 70-80% de transmisión en la región visible del espectro obtenido, por lo que podemos decir que no se ven afectados por el procesado, por lo cual la transmisión de la luz es igual antes y después. También se observa que, ambos presentan un color prácticamente neutro, según la escala CIE-Lab D65-10.

### 4.2.7 PE + TIROSOL 5%

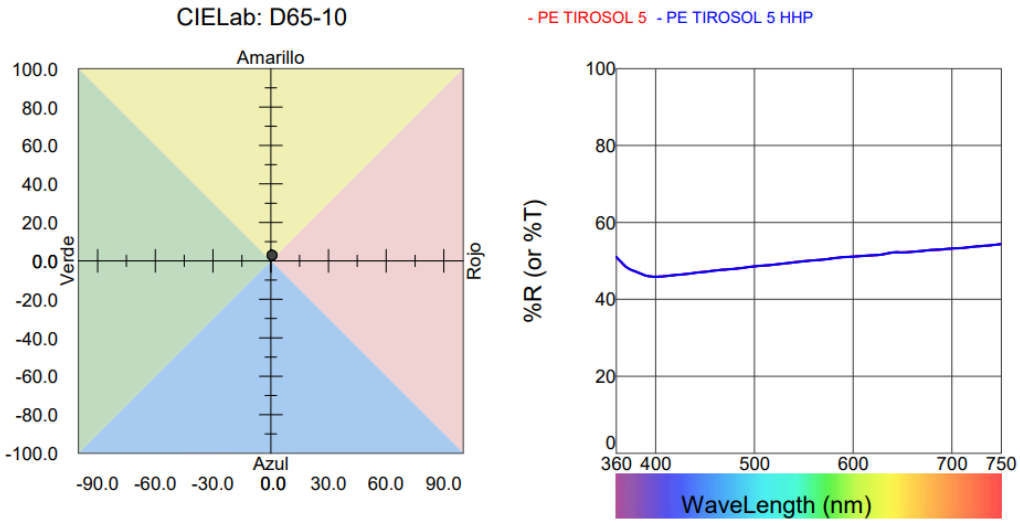



**Imagen 55_Comparativa resultados ensayo de colorimetría por transmisión material PE + TIROSOL 5% y PE + TIROSOL 5% HHP (680 MPa, 8 minutos).**

Como se puede apreciar (imagen 55), antes y después de ser sometido al tratamiento por altas presiones hidrostáticas, en las que las muestras han sido tratadas a 680 MPa durante 8 minutos, los espectros de color resultantes son prácticamente idénticos, entre un 45-55% de transmisión en la región visible del espectro obtenido, por lo que podemos decir que no se ven afectados por el procesado, por lo cual la transmisión de la luz es igual antes y después. También se observa que, ambos presentan un color prácticamente neutro, según la escala CIE-Lab D65-10. Con respecto a los valores obtenidos con el polietileno (PE) sin aditivar (%T (transmisión)= 70-80%), se aprecia una disminución considerable en los valores de porcentaje de transmisión obtenidos, no ocurre así con el color, que es parecido en ambos casos.

## 4.2.8 PE + OXIDO DE ZINC 10%

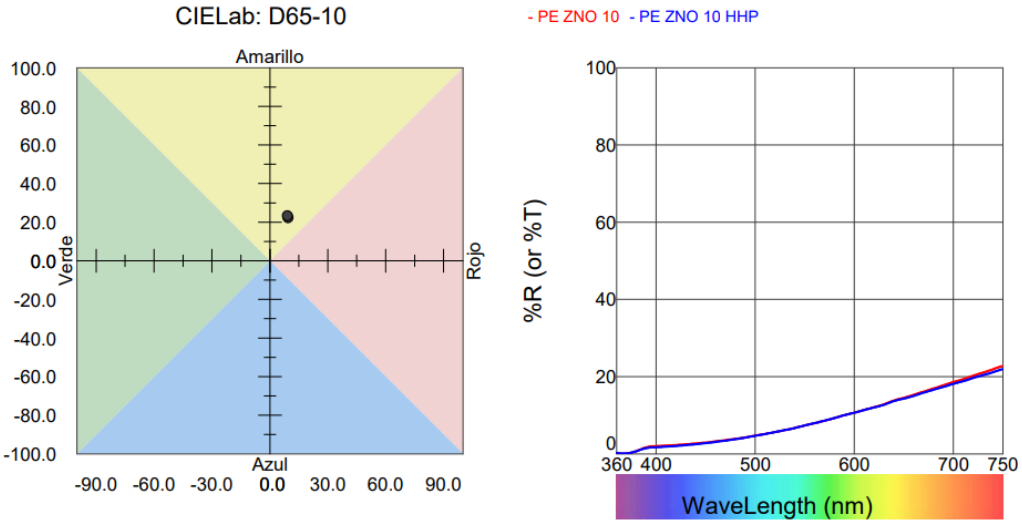



**Imagen 56_Comparativa resultados ensayo de colorimetría por transmisión material PE + OXIDO ZINC 10% y PE + OXIDO ZINC 10% HHP (680 MPa, 8 minutos).**

Como se puede apreciar (imagen 56), antes y después de ser sometido al tratamiento por altas presiones hidrostáticas, en las que las muestras han sido tratadas a 680 MPa durante 8 minutos, los espectros de color resultantes son prácticamente idénticos, entre un 0-22% de transmisión en la región visible del espectro obtenido, por lo que podemos decir que no se ven afectados por el procesado, por lo cual la transmisión de la luz es igual antes y después. También se observa que, ambos presentan un color ligeramente amarillento, según la escala CIE-Lab D65-10. Con respecto a los valores obtenidos con el polietileno (PE) sin aditivar (%T (transmisión)= 70-80%), se aprecia una disminución muy importante en los valores de porcentaje de transmisión obtenidos, no ocurre así con el color, que es parecido en ambos casos.

### 4.2.9 PP

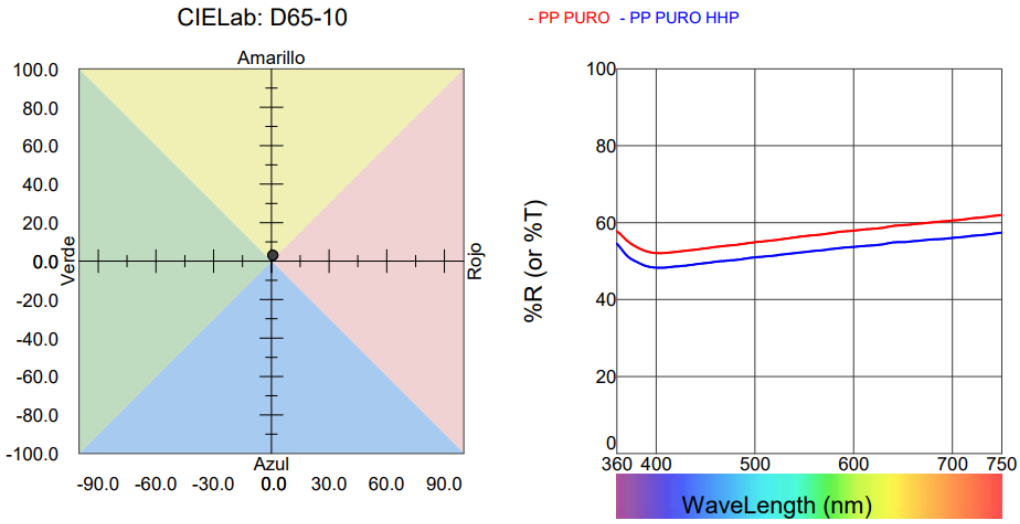



**Imagen 57_Comparativa resultados ensayo de colorimetría por transmisión material PP y PP HHP (680 MPa, 8 minutos).**

Como se puede apreciar (imagen 57), antes y después de ser sometido al tratamiento por altas presiones hidrostáticas, en las que las muestras han sido tratadas a 680 MPa durante 8 minutos, los espectros de color resultantes son similares en cuanto a la tendencia que presentan, pero se obtienen valores ligeramente inferiores en el valor del porcentaje de transmisión en la muestra que ha sido sometida al proceso de altas presiones hidrostáticas. La muestra sin procesar presenta valores entre un 55 y 60% de transmisión en la región visible del espectro y, sin embargo, la muestra sometida al proceso de 50-55% de transmisión. También se observa que, ambos presentan un color prácticamente neutro, según la escala CIE-Lab D65-10.

## 4.2.10 PP + OXIDO DE ZINC 10%

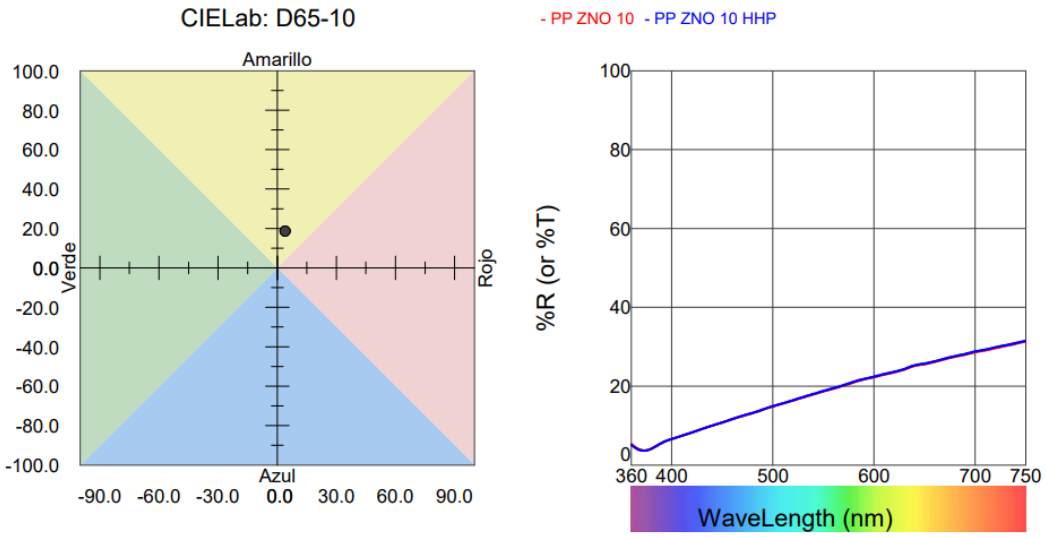



**Imagen 58_Comparativa resultados ensayo de colorimetría por transmisión material PP + OXIDO ZINC 10% y PP + OXIDO ZINC 10% HHP (680 MPa, 8 minutos).**

Como se puede apreciar (imagen 58), antes y después de ser sometido al tratamiento por altas presiones hidrostáticas, en las que las muestras han sido tratadas a 680 MPa durante 8 minutos, los espectros de color resultantes son prácticamente idénticos, entre un 5-30% de incremento progresivo lineal de transmisión en la región visible del espectro obtenido, por lo que podemos decir que no se ven afectados por el procesado, por lo cual la transmisión de la luz es igual antes y después. También se observa que, ambos presentan un color ligeramente amarillo, según la escala CIE-Lab D65-10. Con respecto a los valores obtenidos con el polipropileno (PP) sin aditivar (%T (transmisión)= 55-60%), se aprecia una disminución considerable en los valores de porcentaje de transmisión obtenidos. También se aprecia un cambio de color, tornando a amarillo, frente al color prácticamente neutro del PP.

### 4.2.11 PP + TIROSOL 5%

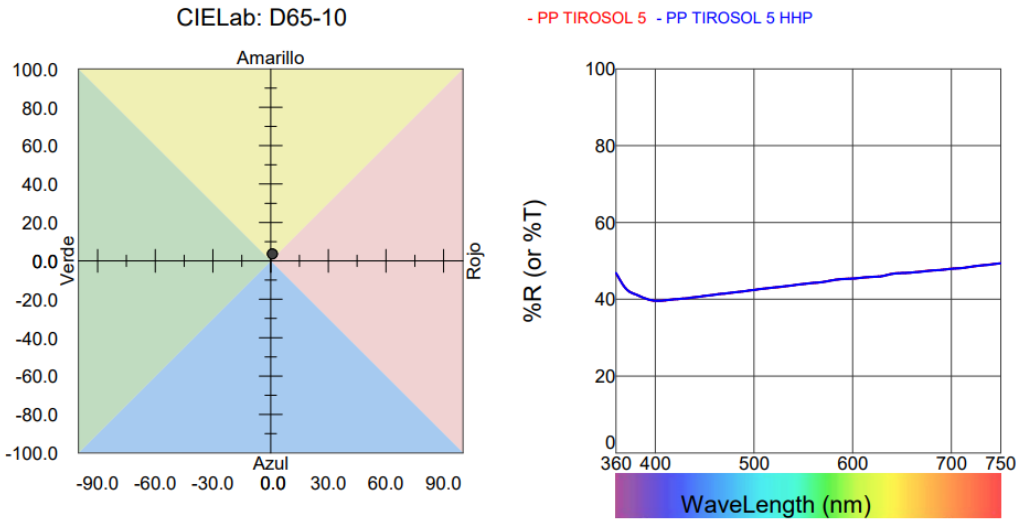



**Imagen 59_Comparativa resultados ensayo de colorimetría por transmisión material PP + TIROSOL 5% y PP + TIROSOL 5% HHP (680 MPa, 8 minutos).**

Como se puede apreciar (imagen 59), antes y después de ser sometido al tratamiento por altas presiones hidrostáticas, en las que las muestras han sido tratadas a 680 MPa durante 8 minutos, los espectros de color resultantes son prácticamente idénticos, entre un 40-50% de transmisión en la región visible del espectro obtenido, por lo que podemos decir que no se ven afectados por el procesado, por lo cual la transmisión de la luz es igual antes y después. También se observa que, ambos presentan un color prácticamente neutro, según la escala CIE-Lab D65-10. Con respecto a los valores obtenidos con el polietileno (PP) sin aditivar (%T (transmisión)= 55-60%), se aprecia una ligera disminución en los valores de porcentaje de transmisión obtenidos.

## 4.2.12 PP + ACETATO DE ZINC 5%

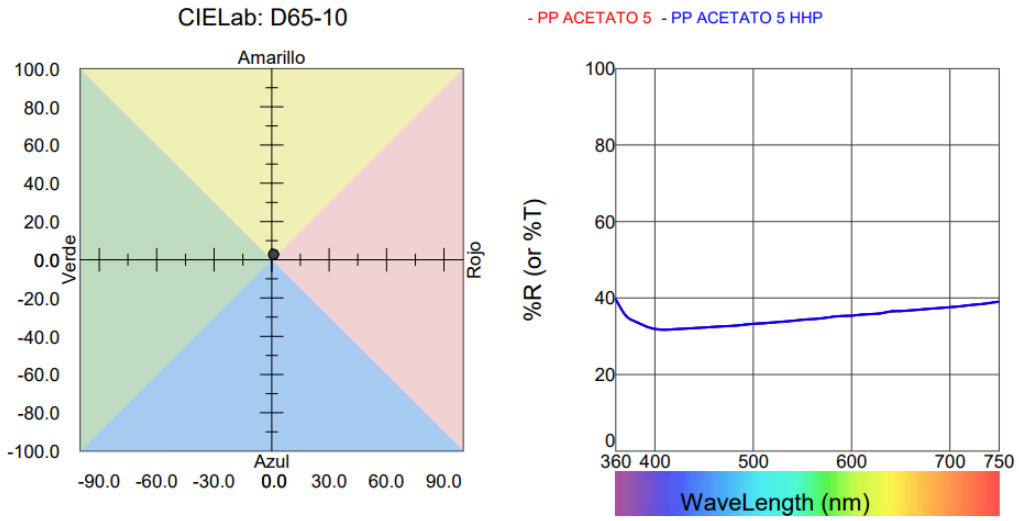



**Imagen 60_Comparativa resultados ensayo de colorimetría por transmisión material PP + ACETATO ZINC 5% Y PP + ACETATO ZINC HHP (680 MPa, 8 minutos).**

Como se puede apreciar (imagen 60), antes y después de ser sometido al tratamiento por altas presiones hidrostáticas, en las que las muestras han sido tratadas a 680 MPa durante 8 minutos, los espectros de color resultantes son prácticamente idénticos, entre un 30-40% de incremento progresivo lineal de transmisión en la región visible del espectro obtenido, por lo que podemos decir que no se ven afectados por el procesado, por lo cual la transmisión de la luz es igual antes y después. También se observa que, ambos presentan un color prácticamente neutro, según la escala CIE-Lab D65-10. Con respecto a los valores obtenidos con el polipropileno (PP) sin aditivar (%T (transmisión)= 55-60%), se aprecia una disminución considerable en los valores de porcentaje de transmisión obtenidos.

### 4.2.13 PLA

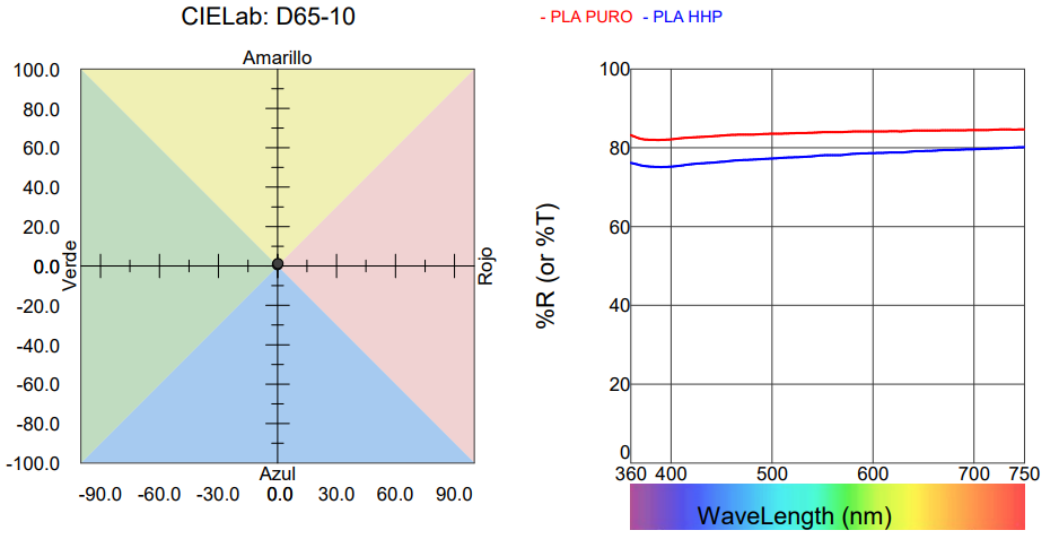



**Imagen 61_Comparativa resultados ensayo de colorimetría por transmisión material PLA y PLA HHP (680 MPa, 8 minutos).**

Como se puede apreciar (imagen 61), antes y después de ser sometido al tratamiento por altas presiones hidrostáticas, en las que las muestras han sido tratadas a 680 MPa durante 8 minutos, los espectros de color resultantes son ligeramente diferentes, ya que se aprecia una disminución en el porcentaje de transmisión de la muestra sometida al proceso de altas presiones hidrostáticas, , en la región visible del espectro obtenido, por lo que podemos decir que sí se ve afectado ligeramente por el procesado. También se observa que, ambos presentan un color prácticamente neutro, según la escala CIE-Lab D65-10.

## 4.2.14 PLA + TIROSOL 5%

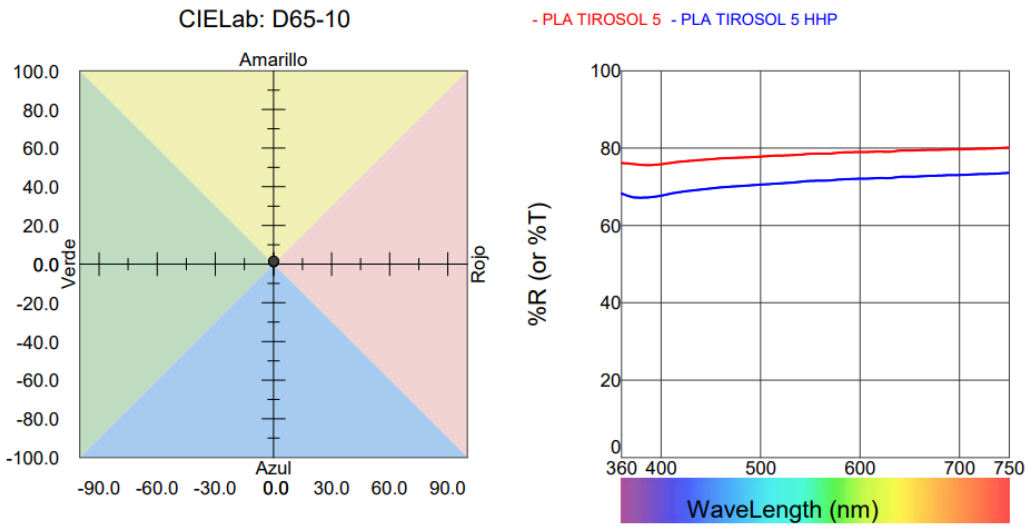



**Imagen 62_Comparativa resultados ensayo de colorimetría por transmisión material PLA + TIROSOL 5% y PLA + TIROSOL 5% HHP (680 MPa, 8 minutos).**

Como se puede apreciar (imagen 62), antes y después de ser sometido al tratamiento por altas presiones hidrostáticas, en las que las muestras han sido tratadas a 680 MPa durante 8 minutos, los espectros de color resultantes son diferentes, en los que la muestra sin procesar presente un % de transmisión de un 80%, mientras que la procesada de un 70% de transmisión en la región visible del espectro obtenido, por lo que podemos decir que se ven afectados por el procesado. También se observa que, ambos presentan un color prácticamente neutro, según la escala CIE-Lab D65-10. Con respecto a los valores obtenidos con el polietileno (PLA) sin aditivar (%T (transmisión)= 85%), se aprecia una disminución considerable en los valores de porcentaje de transmisión obtenidos.

## 4.2.15 PLA + ACETATO DE ZINC 0.5%

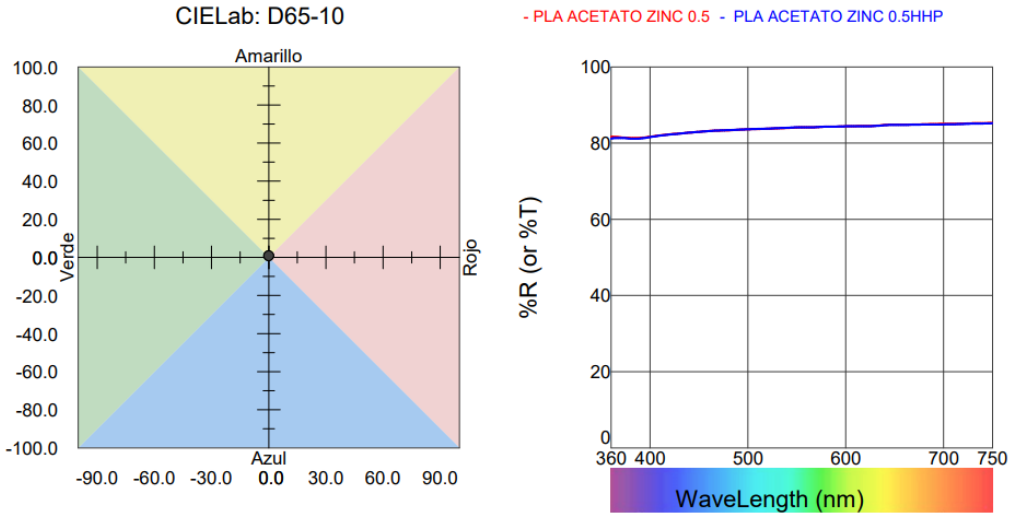



**Imagen 63_Comparativa resultados ensayo de colorimetría por transmisión material PLA + ACETATO ZINC 0.5% Y PLA + ACETATO ZINC 0.5% HHP (680 MPa, 8 minutos).**

Como se puede apreciar (imagen 63), antes y después de ser sometido al tratamiento por altas presiones hidrostáticas, en las que las muestras han sido tratadas a 680 MPa durante 8 minutos, los espectros de color resultantes son prácticamente similares, entre un 80-85% de transmisión, por lo que podemos decir que se no ven afectados por el procesado. También se observa que, ambos presentan un color prácticamente neutro, según la escala CIE-Lab D65-10. Con respecto a los valores obtenidos con el polietileno (PLA) sin aditivar (%T (transmisión)= 85%), se aprecia una similitud considerable en los valores de porcentaje de transmisión obtenidos.

## 4.2.16 PLA + OXIDO DE ZINC 1%

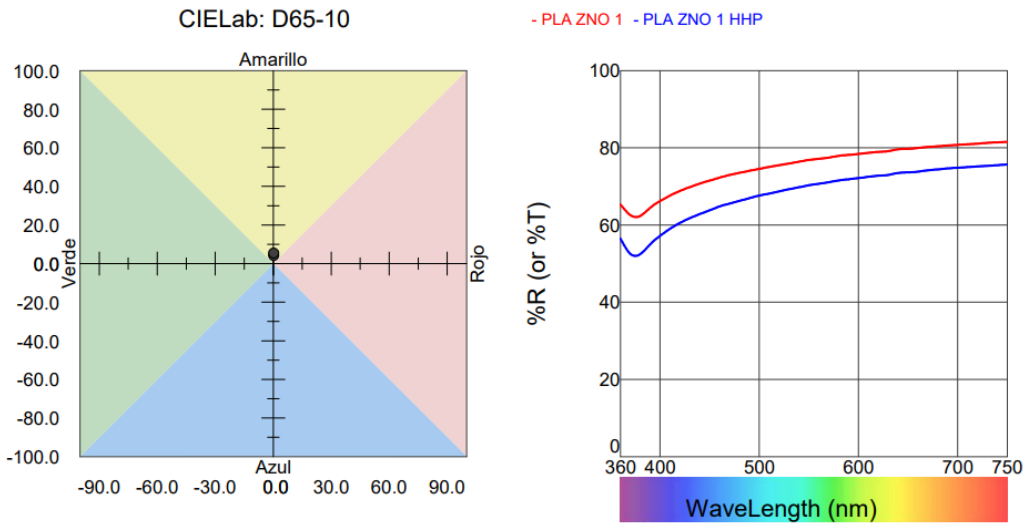



**Imagen 64_Comparativa resultados ensayo de colorimetría por transmisión material PLA + OXIDO ZINC 1% Y PLA + OXIDO ZINC 1% HHP (680 MPa, 8 minutos).**

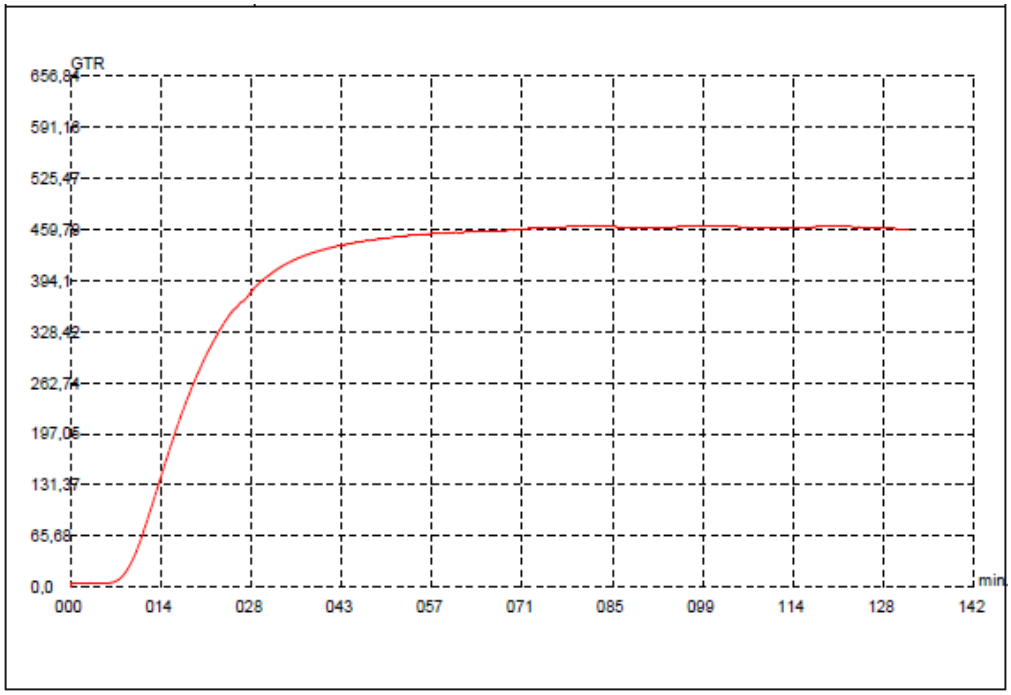
Como se puede apreciar (imagen 64), antes y después de ser sometido al tratamiento por altas presiones hidrostáticas, en las que las muestras han sido tratadas a 680 MPa durante 8 minutos, los espectros de color resultantes son diferentes, en los que la muestra sin procesar presenta un % de transmisión de en torno a un 65-85%, mientras que la procesada de un 55- 75% de transmisión en la región visible del espectro obtenido, por lo que podemos decir que se ven afectados por el procesado. También se observa que, ambos presentan un color prácticamente neutro, según la escala CIE-Lab D65-10. Con respecto a los valores obtenidos con el polietileno (PLA) sin aditivar (%T (transmisión)= 85%), se aprecia una ligera disminución en la zona más baja de valores de longitud de onda.

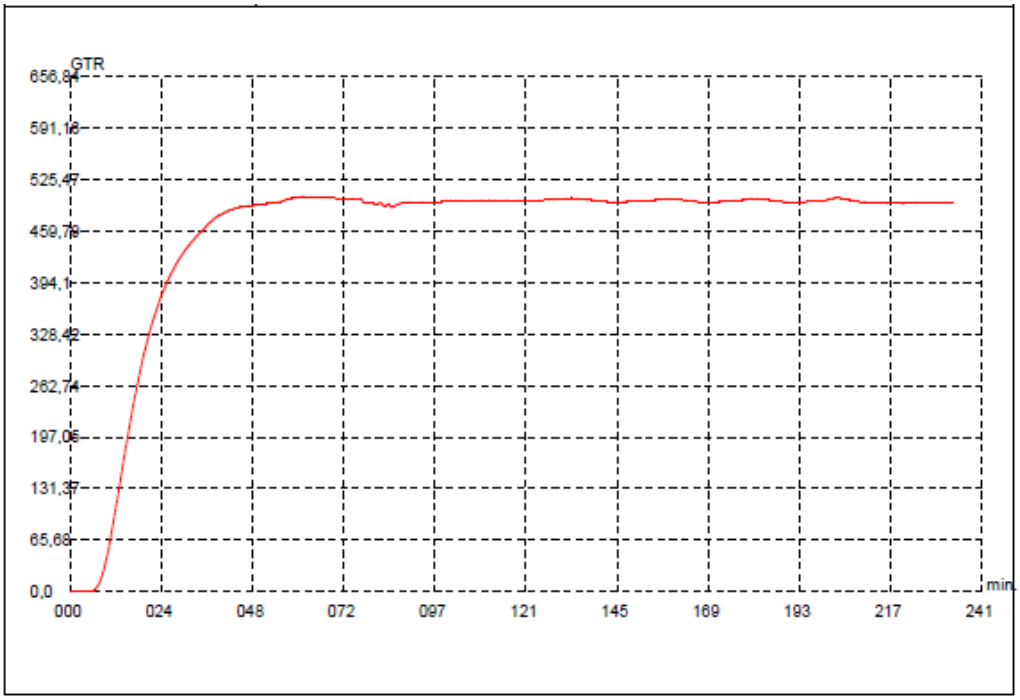
## 4.3 ENSAYO DE PERMEABILIDAD AL OXÍGENO

Los ensayos de permeabilidad se han realizado según la norma ISO 15105-1:2007. Plásticos. Películas y láminas. Determinación de la velocidad de transmisión de gas.

Los resultados obtenidos para los ensayos individuales realizados a los diferentes materiales se especifican en las tablas que aparecen a continuación.

### 4.3.1 PS

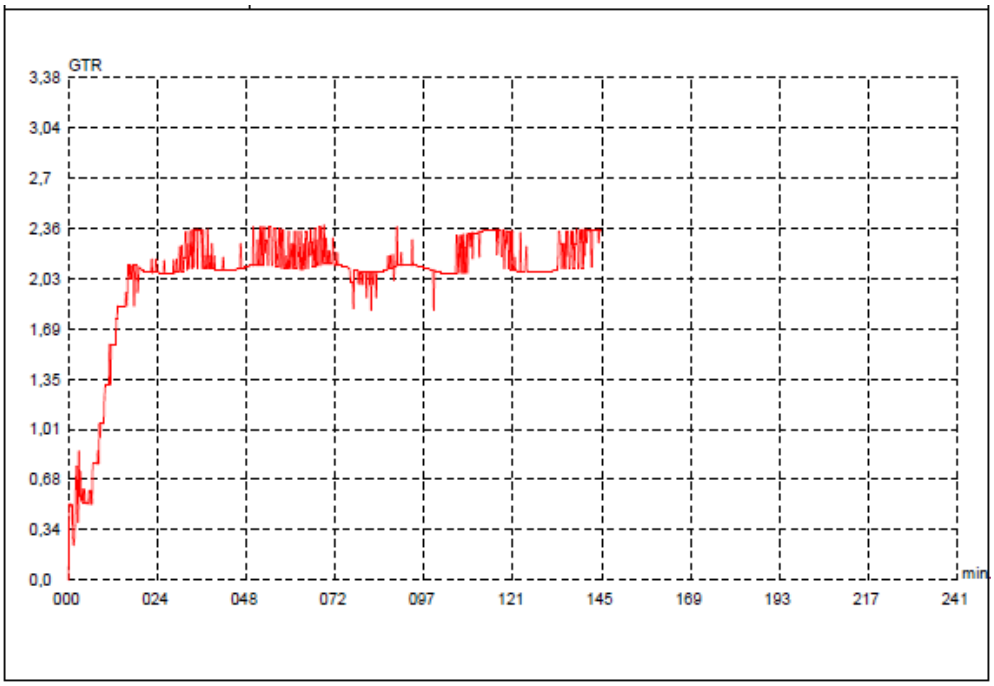


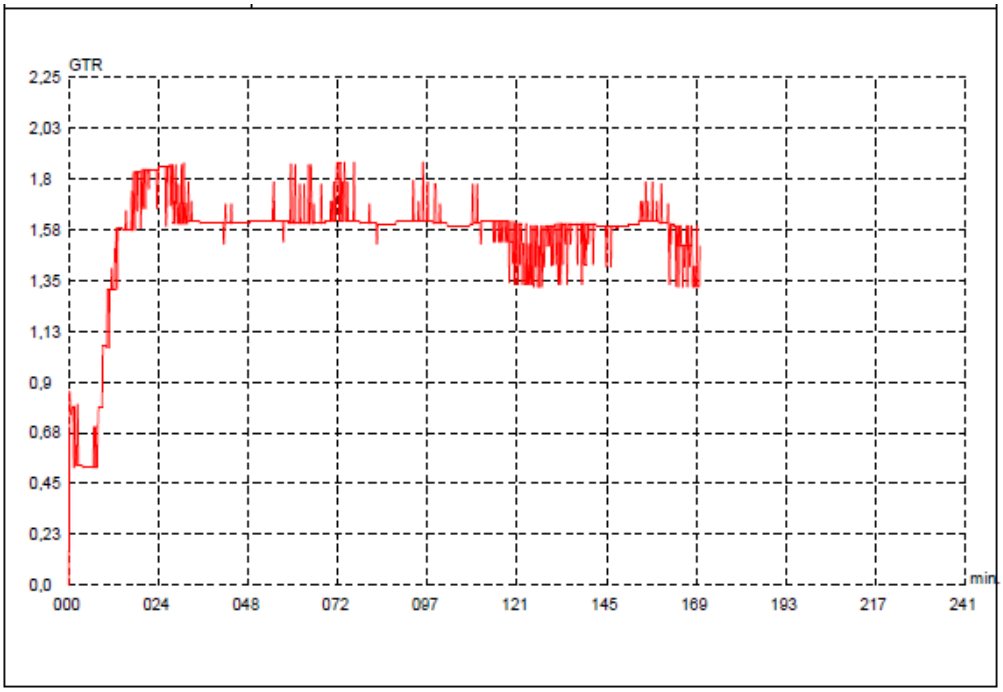



**Gráfica 34_Efecto en la permeabilidad al oxígeno sobre el PS y PS HHP (680 MPa, 8 minutos).**

Como se puede apreciar en la figura anterior (Gráfica 34), hay un aumento en la permeabilidad después del tratamiento bajo unas condiciones de 680 MPa durante 8 minutos, hecho que se traduce en que se puede producir una alteración más rápida del alimento cuyo envase haya sido sometido al método de altas presiones. Además, en general el valor obtenido en ambos casos es muy elevado por lo que, este material no se debería utilizar para envasar productos alimenticios que se vean fácilmente afectados en presencia de oxígeno, ya que su vida útil va a ser muy corta.

### 4.3.2 PET-EVOH-PE



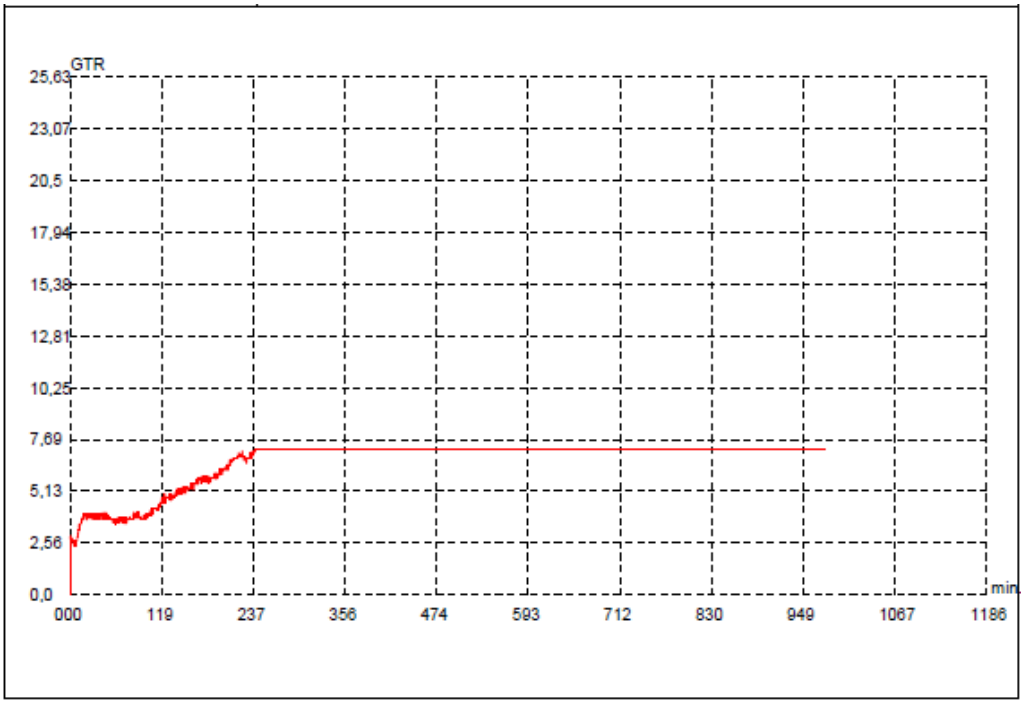



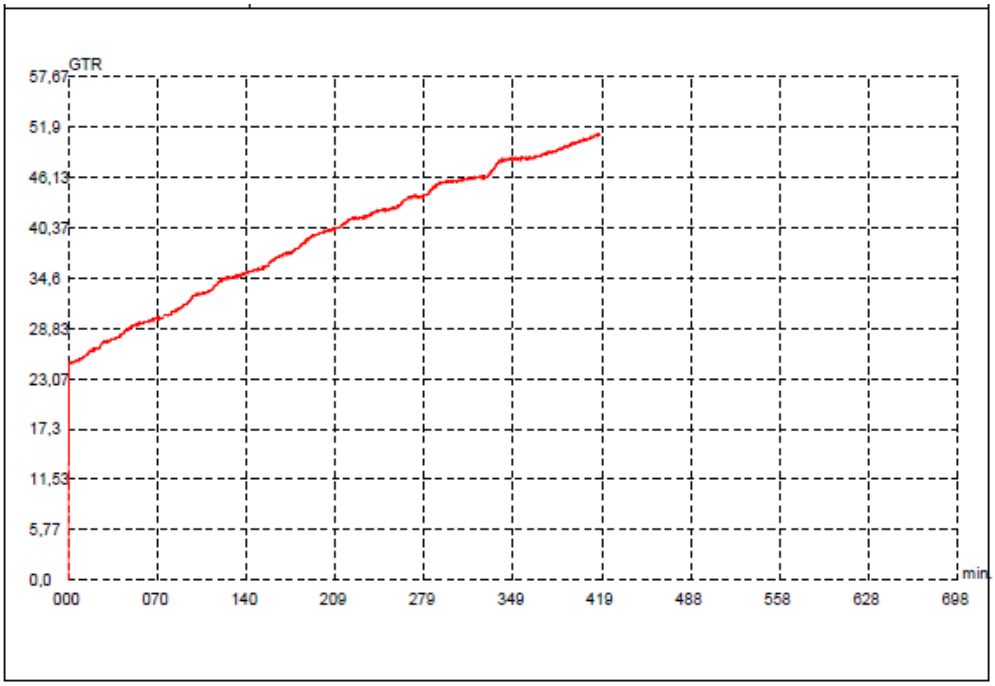

**Gráfica 35_Efecto en la permeabilidad al oxígeno sobre el PET-EVOH-PE y PET-EVOH-PE HHP (680 MPa, 8 minutos).**

En este caso, según se aprecia en la figura anterior (Gráfica 35), como podemos cerciorar por los muy bajos resultados obtenidos, se trata de un material de alta barrera, lo que se traduce en una muy baja permeabilidad al

oxígeno. Los valores obtenidos antes y después del tratamiento bajo unas condiciones de 680 MPa durante 8 minutos, son similares y ofrecen poca variación, por lo que sería válida su utilización como envase en ambos casos.

### 4.3.3 PVC-AL






**Gráfica 36_Efecto en la permeabilidad al oxígeno sobre el PVC-AL y PVC-AL HHP (680 MPa, 8 minutos).**

En la figura anterior (Gráfica 36) se puede apreciar un aumento considerable de la permeabilidad, además de ser inestable y progresivo, por lo que sería mejor utilizar el material sin haber sido sometido al tratamiento de conservación bajo las condiciones de 680 MPa durante 8 minutos.

### 4.3.4 PET Y PET HHP

Debido a problemas con el sistema informático fue imposible obtener la gráfica correspondiente, pero sí se obtuvieron los valores resultantes de dichos ensayos. Para el PET se obtuvo un valor de 2,52 ($cm^3/m^2/24h/atm$) y para el que fue sometido al tratamiento bajo unas condiciones de 680 MPa durante 8 minutos fue de 6,84 ($cm^3/m^2/24h/atm$). Aunque no se obtienen valores de permeabilidad muy elevados sí se ha encontrado un aumento considerable en el PET tratado por lo que sería mejor no utilizarlo para alimentos vulnerables a la presencia de oxígeno, ya que se produciría un deterioro y enranciamiento mucho más rápido del alimento, acortando, de este modo su vida útil (hecho contrario a lo que se pretende).

### 4.3.5 PE-PET Y PE-PET HHP

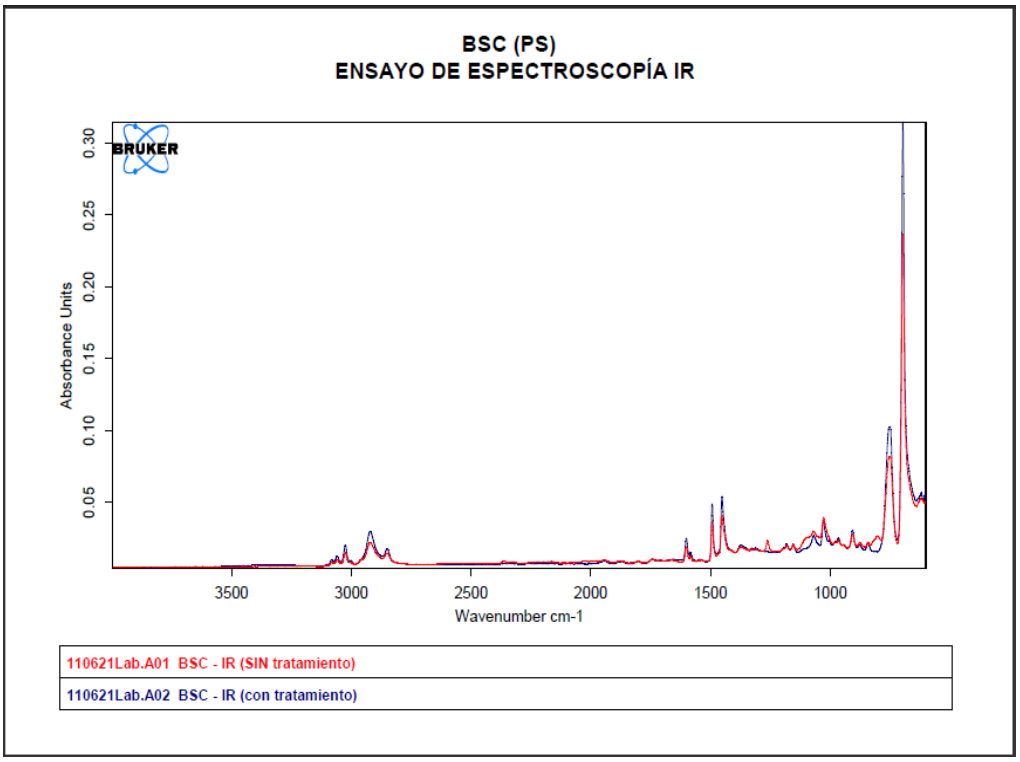
Debido a problemas con el sistema informático fue imposible obtener la gráfica correspondiente, pero sí se obtuvieron los valores resultantes de dichos ensayos. Para el material sin tratar se obtuvo un valor de permeabilidad de 3 ($cm^3/m^2/24h/atm$) y para el que fue sometido al tratamiento bajo unas condiciones de 680 MPa durante 8 minutos fue de 3,58 ($cm^3/m^2/24h/atm$). Como vemos el valor de permeabilidad del material es muy bajo, por lo que se puede considerar barrera al oxígeno y, además, no hay apenas diferencia entre los resultados por lo que sería indiferente utilizar el que ha sido sometido al tratamiento y el que no.

### 4.3.6 PLA Y PLA HHP

Debido a problemas con el sistema informático fue imposible obtener la gráfica correspondiente, pero sí se obtuvieron los valores resultantes de dichos ensayos. Para el PLA se obtuvo un valor de 8,77 ($cm^3/m^2/24h/atm$) y para el que fue sometido al tratamiento bajo unas condiciones de 680 MPa durante 8 minutos fue de 3,60 ($cm^3/m^2/24h/atm$). Al contrario que en los demás materiales, aquí se puede apreciar una disminución en el valor de permeabilidad obtenido en el material tratado.

## 4.4 ENSAYOS MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA IR

### 4.4.1 PS

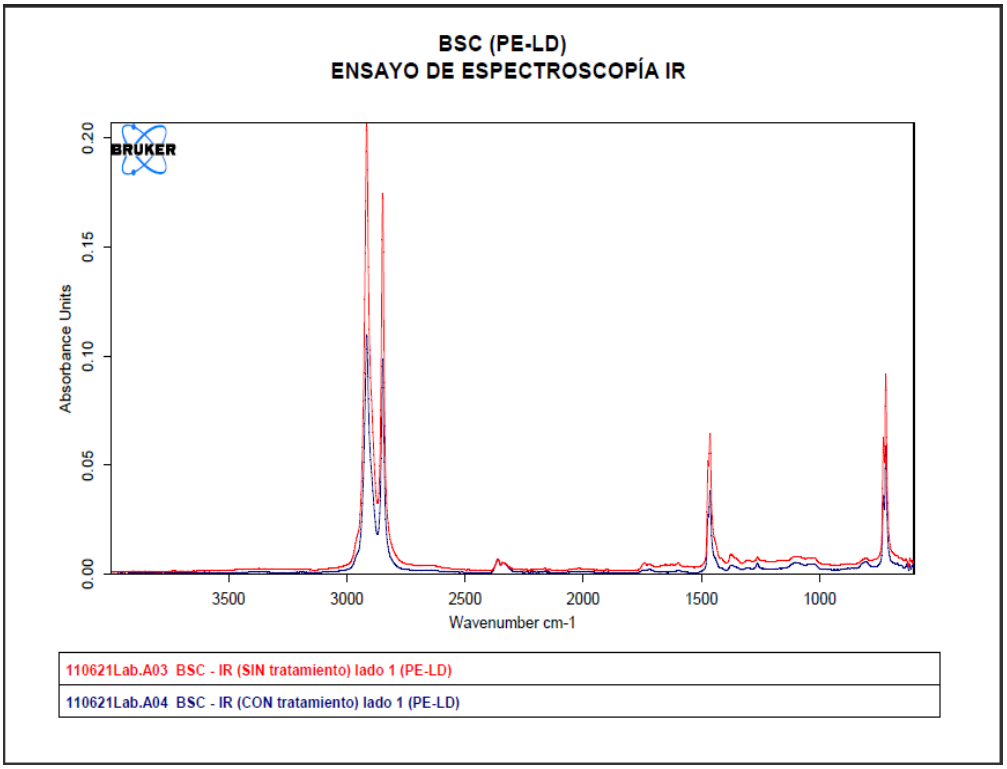



**Gráfica 37_Espectro IR PS (color rojo gráfica) y PS HHP (color azul gráfica) muestras tratadas a 680 MPa, 8 minutos.**

De la comparación de los espectros resultantes del material antes y después del tratamiento bajo unas condiciones de 680 MPa durante 8 minutos (Gráfica 37), no se aprecian diferencias considerables de las gráficas resultantes por lo que suponemos que no se ha producido ninguna degradación o cambio en el material ya que no hay ningún signo aparente que nos haga pensarlo.

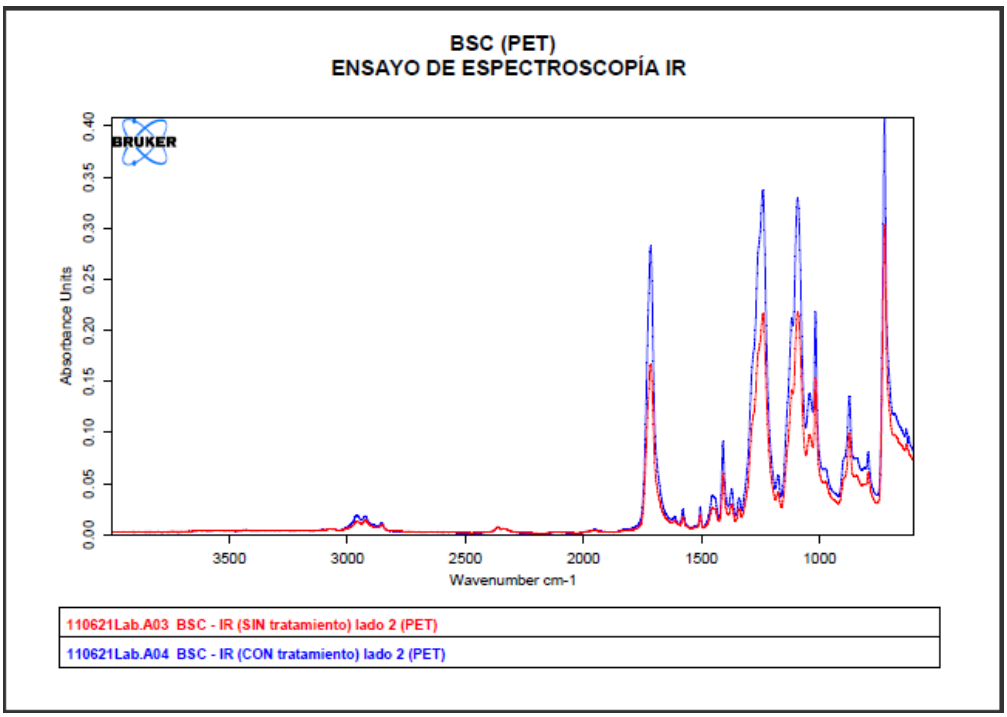
### 4.4.2 PET-EVOH-PE

**Lado 1**




**Gráfica 38_Espectro IR PET-EVOH-PE (color rojo gráfica) y PET-EVOH-PE HHP ( color azul gráfica), lado PE, muestras tratadas a 680 Mpa, 8 minutos.**

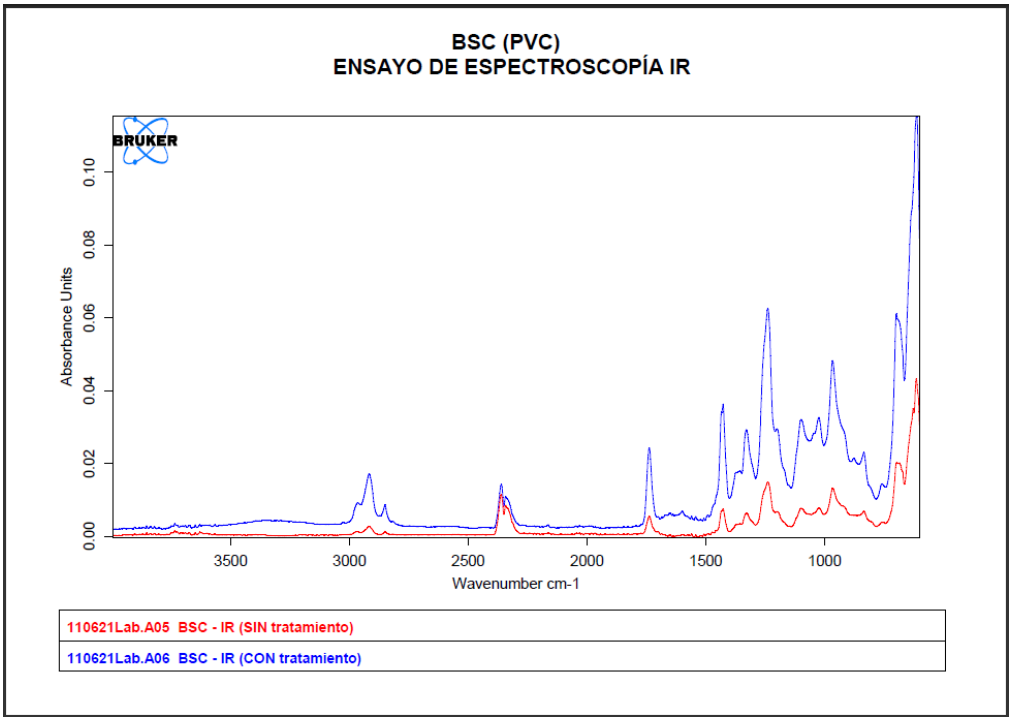
## Lado 2




**Gráfica 39_Espectro IR PET-EVOH-PE (color rojo gráfica) y PET-EVOH-PE HHP (color azul gráfica), lado PET, muestras tratadas a 680 MPa, 8 minutos.**

Debido a que se trata de un material multicapa, se ha realizado el ensayo por los dos lados; por un lado el del PE (Gráfica 38) y por el otro el PET (Gráfica 39), no obteniéndose cambios aparentes en los espectros resultantes antes y después de ser sometido al tratamiento de altas presiones hidrostáticas bajo unas condiciones de 680 MPa durante 8 minutos.

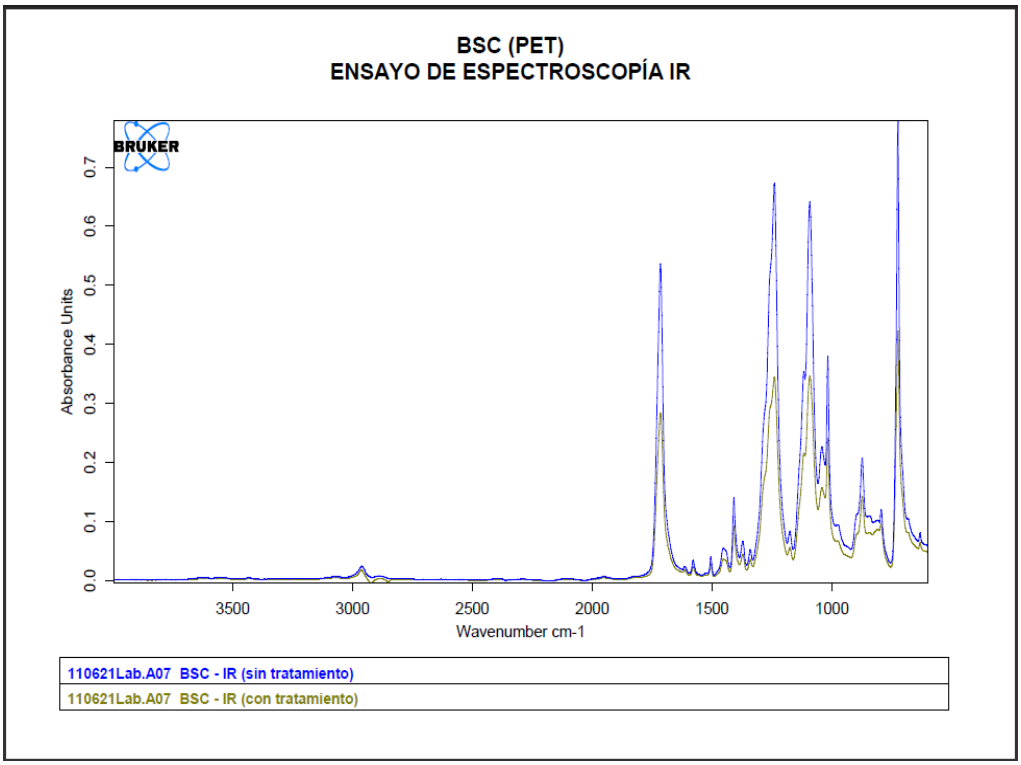
### 4.4.3 PVC-AL




**Gráfica 40_Espectro IR PVC-AL (color rojo gráfica) y PVC-AL HHP (color azul gráfica), muestras tratadas a 680 MPa, 8 minutos.**

Aquí los espectros (Gráfica 40) son prácticamente iguales salvo por la diferente intensidad de las bandas obtenidas.

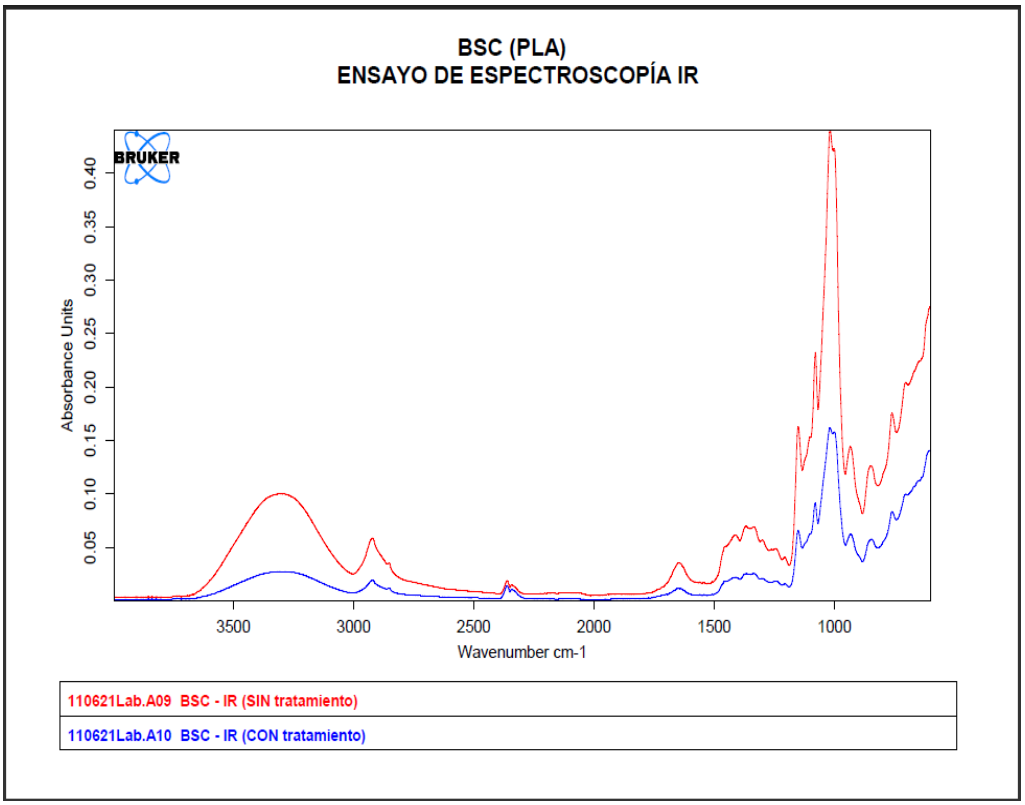
### 4.4.4 PET




**Gráfica 41_Espectro IR PET (color azul gráfica) y PET HHP (color verde gráfica), muestras tratadas a 680 MPa, 8 minutos.**

En este caso tampoco se observan diferencias apreciables en los espectros resultantes (Gráfica 41).

### 4.4.5 PLA

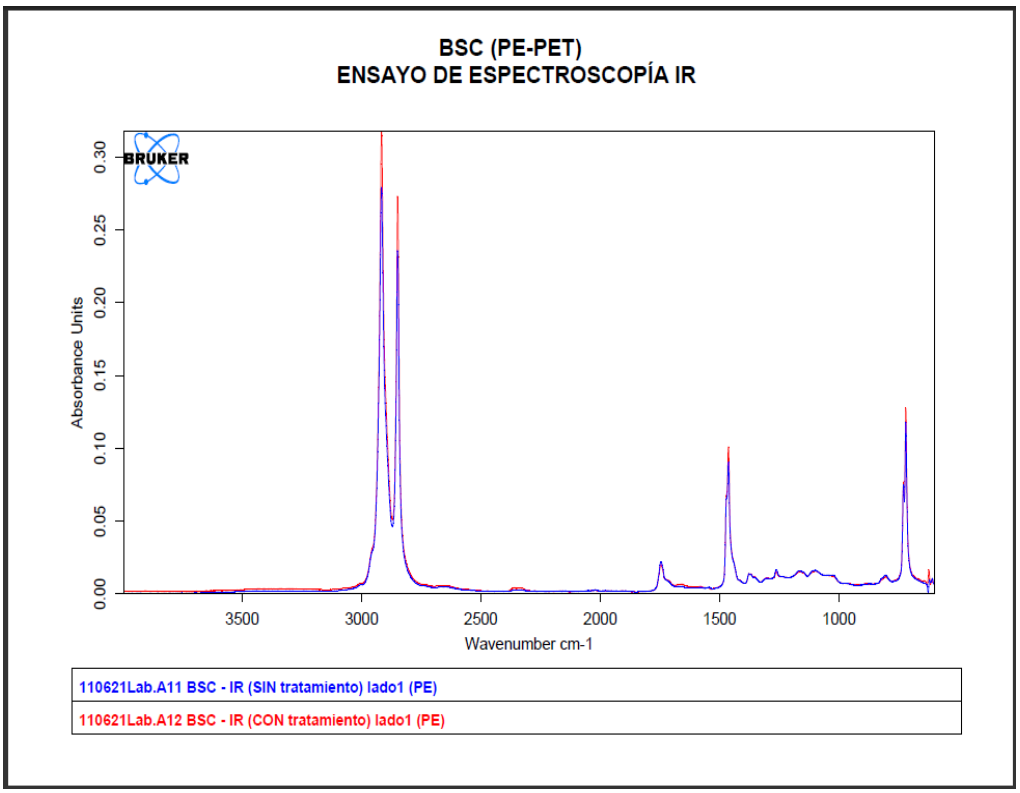



**Gráfica 42_Espectro IR PLA (color rojo gráfica) y PLA HHP (color azul gráfica), muestras tratadas a 680 MPa, 8 minutos.**

Aquí los espectros son prácticamente iguales salvo por la diferente intensidad de las bandas obtenidas (Gráfica 42).

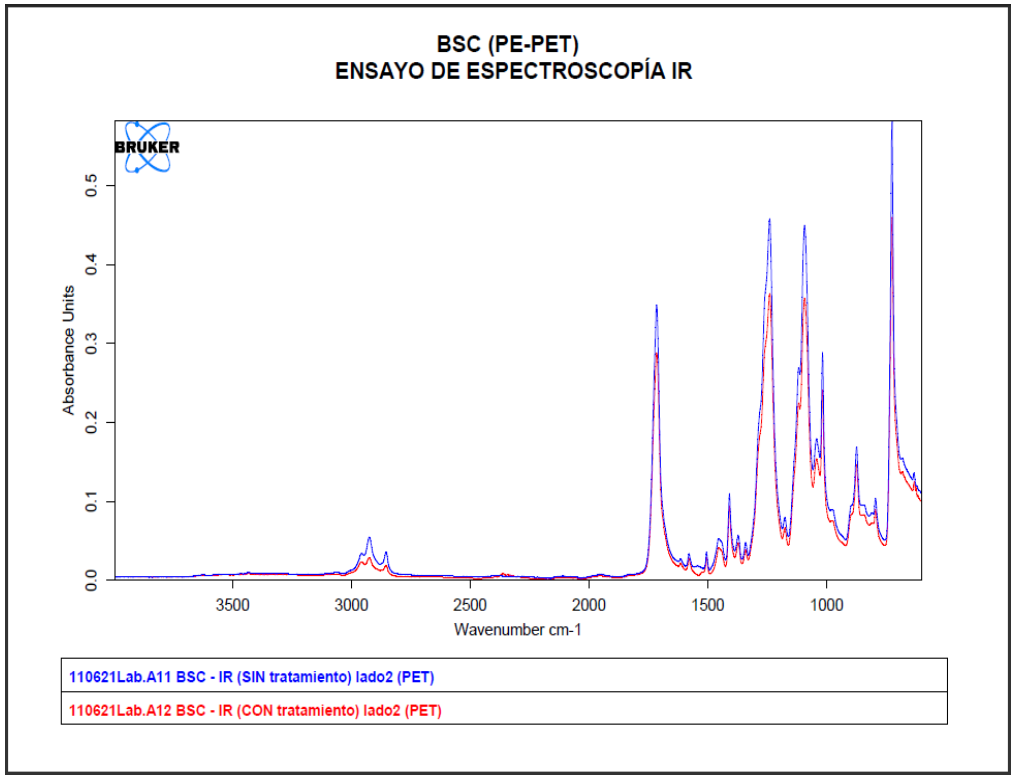
## 4.4.6 PE-PET

### Lado 1




**Gráfica 43_Espectro IR PE-PET (color azul gráfica) y PE-PET HHP (color rojo gráfica), lado PE, muestras tratadas a 680 MPa, 8 minutos.**

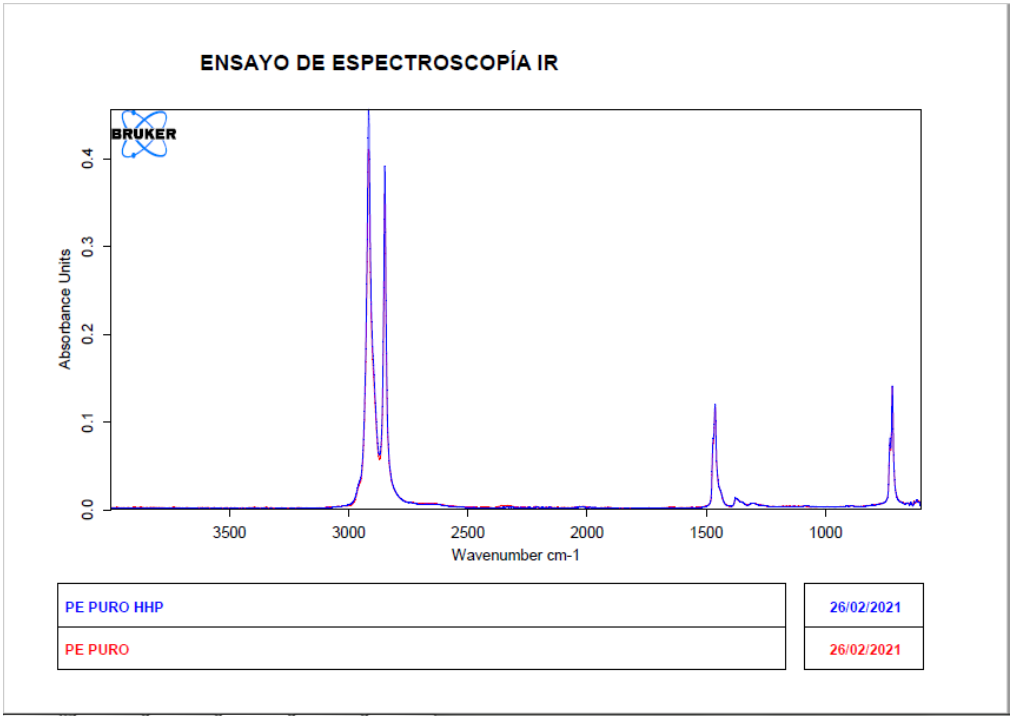
**Lado 2**




**Gráfica 44_Espectro IR PE-PET (color azul gráfica) y PE-PET HHP (color rojo gráfica), lado PET, muestras tratadas a 680 MPa, 8 minutos.**

Dado que se trata de un material bicapa, se ha procedido a realizar el ensayo por cada uno de los lados que lo componen (Gráficas 43 y 44), no encontrándose resultados relevantes ya que, se han obtenido espectros prácticamente similares en ambos casos.

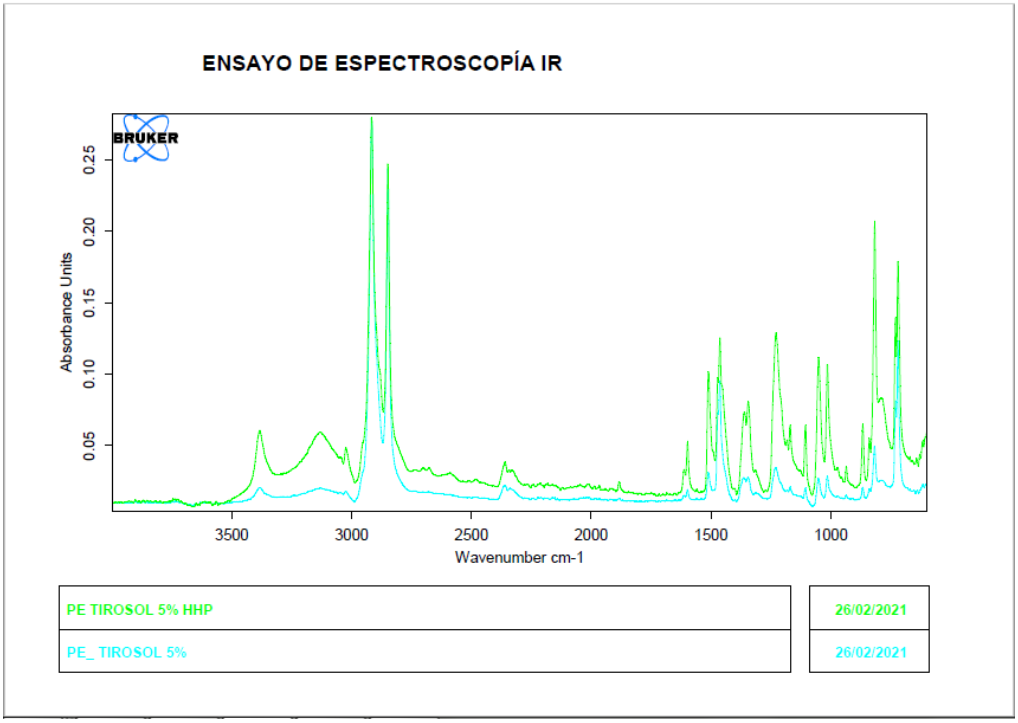
### 4.4.7 PE




**Gráfica 45_Espectro IR PE (color rojo gráfica) y PE HHP (color azul gráfica), muestras tratadas a 680 MPa, 8 minutos.**

Se obtienen espectros prácticamente idénticos (Gráfica 45), por lo que no se han producido cambios en los enlaces ni degradación del material.

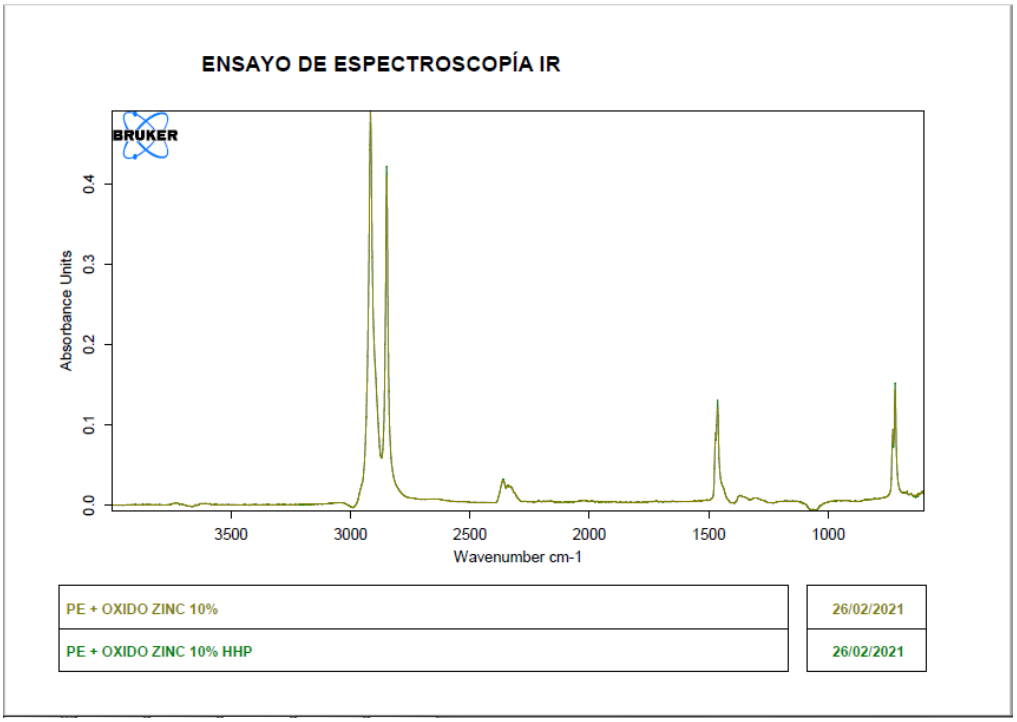
### 4.4.8 PE + TIROSOL 5%




**Gráfica 46_Espectro IR PE + TIROSOL 5% (color azul gráfica) y PE + TIROSOL 5% HHP (color verde gráfica), muestras tratadas a 680 MPa, 8 minutos.**

Se obtienen espectros prácticamente idénticos (Gráfica 46), salvo por la intensidad, por lo que no se han producido cambios en los enlaces ni degradación del material.

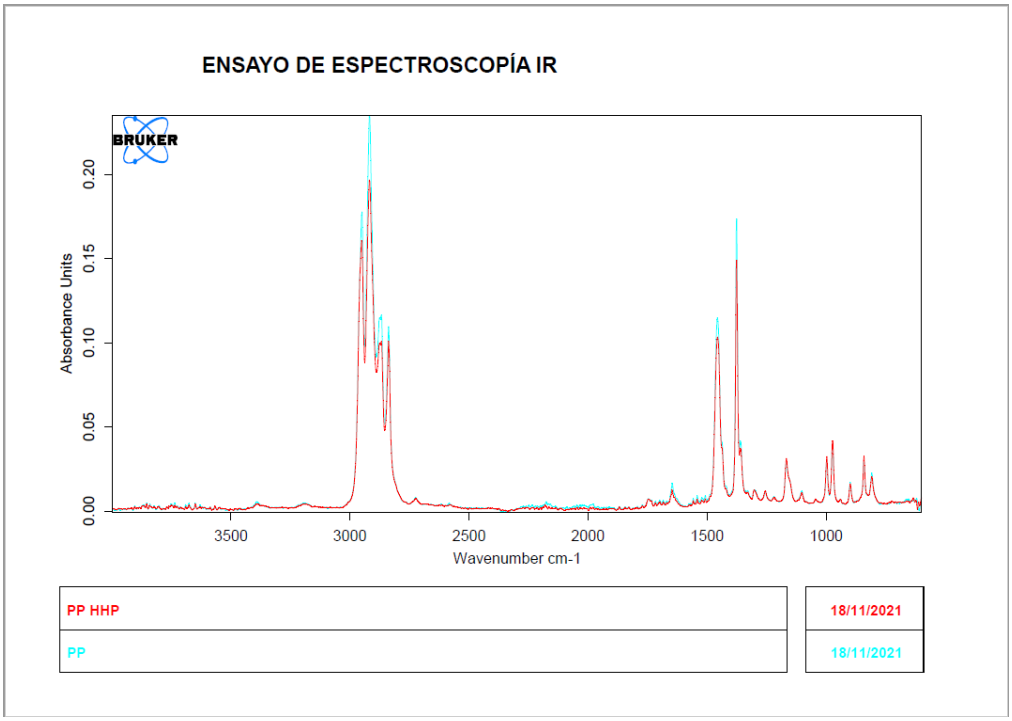
### 4.4.9 PE + OXIDO DE ZINC 10%




**Gráfica 47_Espectro IR PE + OXIDO ZINC 10% (color verde gráfica) y PE + OXIDO ZINC 10% HHP (color verde gráfica), muestras tratadas a 680 MPa, 8 minutos.**

Se obtienen espectros prácticamente idénticos (Gráfica 47), por lo que no se han producido cambios en los enlaces ni degradación del material.

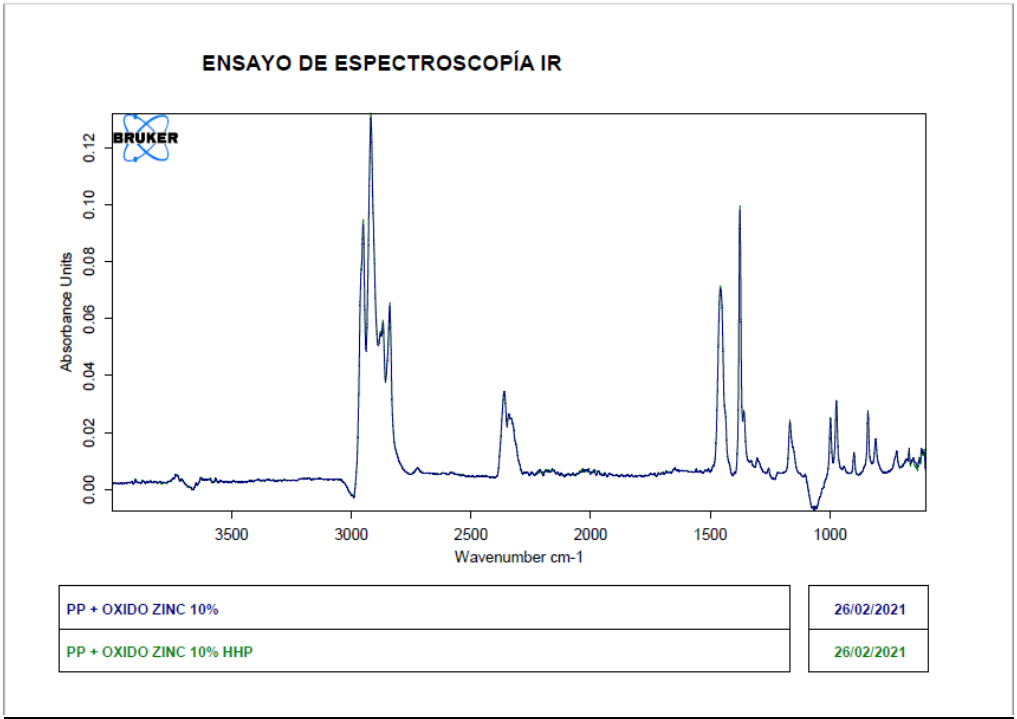
### 4.4.10 PP




**Gráfica 48_Espectro IR PP (color rojo gráfica) y PP HHP (color azul gráfica), muestras tratadas a 680 MPa, 8 minutos.**

Se obtienen espectros prácticamente idénticos (Gráfica 48), por lo que no se han producido cambios en los enlaces ni degradación del material.

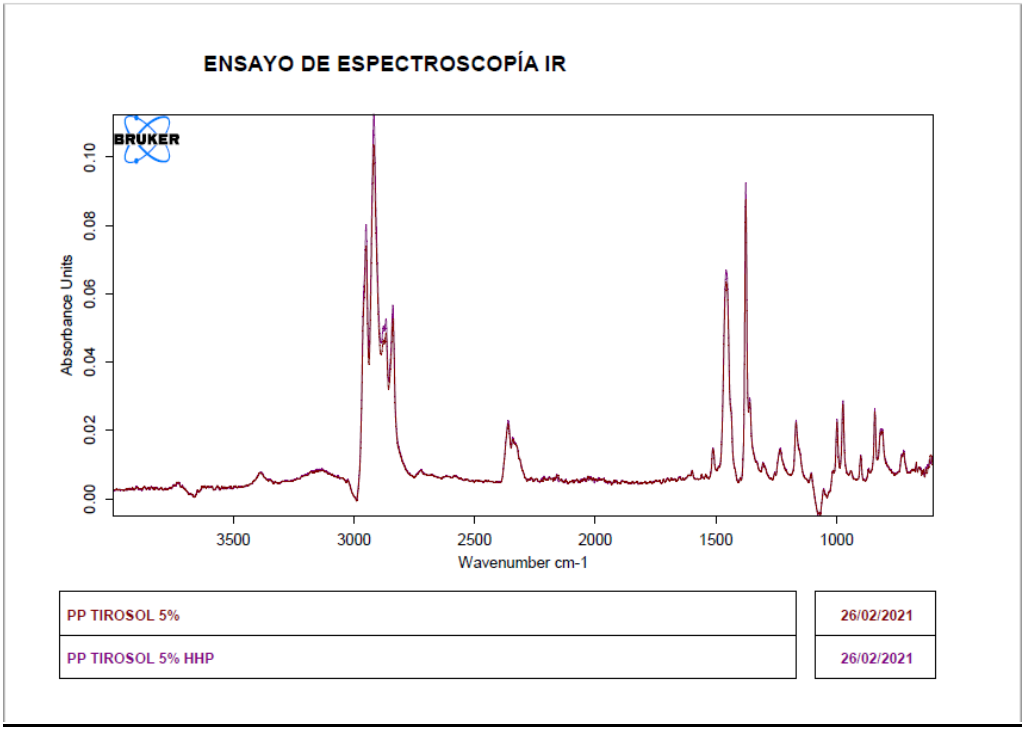
## 4.4.11 PP + OXIDO DE ZINC 10%




**Gráfica 49_Espectro IR PP + OXIDO ZINC 10% (color azul gráfica) y PE + OXIDO ZINC 10% HHP (color verde gráfica), muestras tratadas a 680 MPa, 8 minutos.**

Se obtienen espectros prácticamente idénticos (Gráfica 49), por lo que no se han producido cambios en los enlaces ni degradación del material.

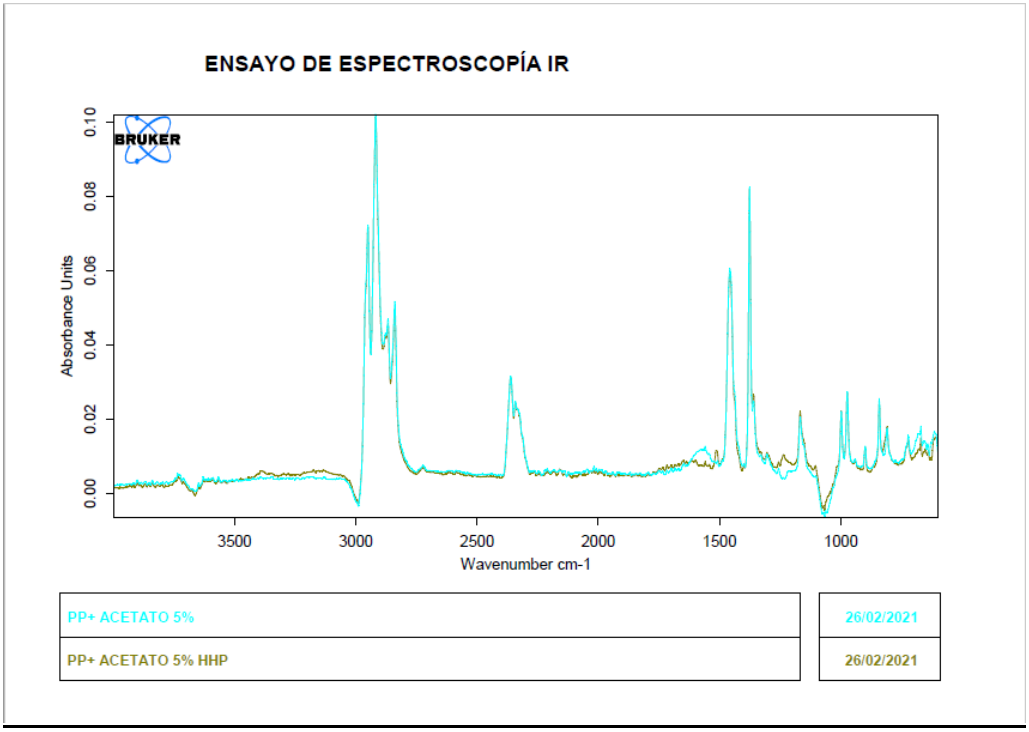
### 4.4.12 PP + TIROSOL 5%




**Gráfica 50_Espectro IR PP + TIROSOL 5% (color rojo gráfica) y PP + TIROSOL 5% HHP (color morado gráfica), muestras tratadas a 680 MPa, 8 minutos.**

Se obtienen espectros prácticamente idénticos (Gráfica 50), por lo que no se han producido cambios en los enlaces ni degradación del material.

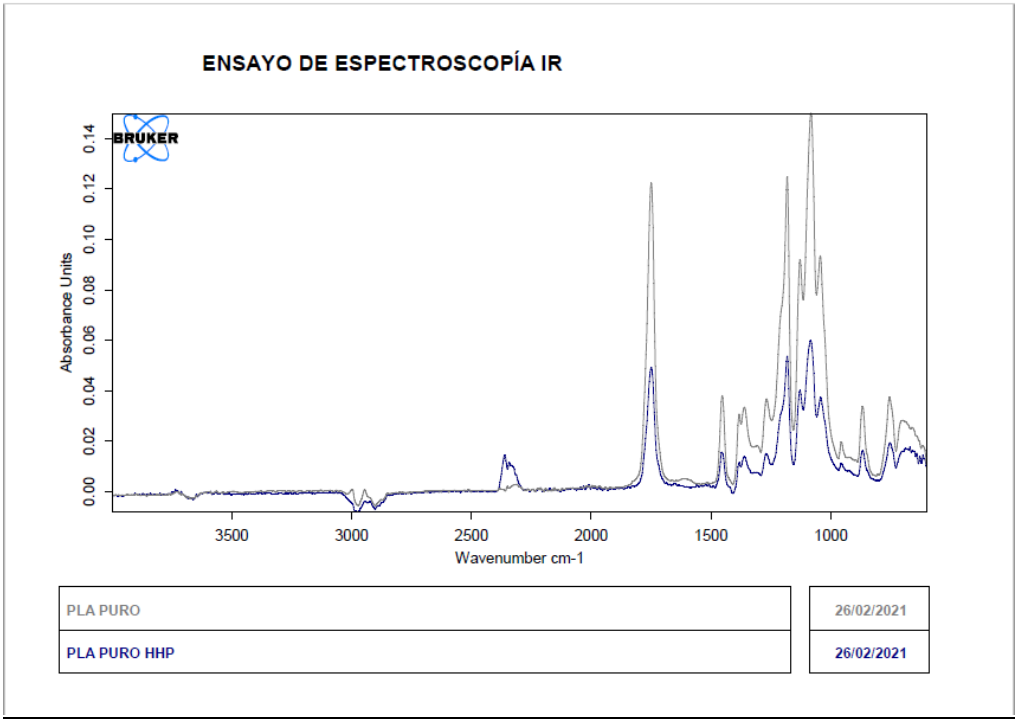
## 4.4.13 PP + ACETATO DE ZINC 5%




**Gráfica 51_Espectro IR PP + ACETATO ZINC 5% (color azul gráfica) y PP + ACETATO ZINC 5% HHP (color verde gráfica) , muestras tratadas a 680 MPa, 8 minutos.**

Se obtienen espectros prácticamente idénticos (Gráfica 51), por lo que no se han producido cambios en los enlaces ni degradación del material.

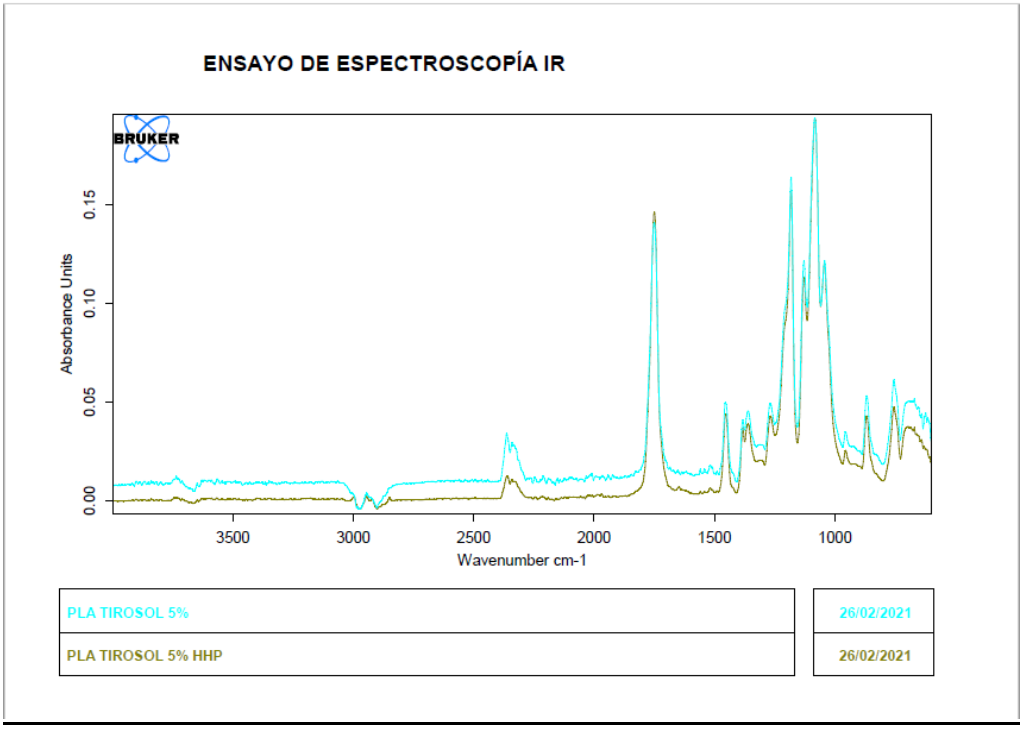
### 4.4.14 PLA




**Gráfica 52_Espectro IR PLA (color gris gráfica) y PLA HHP (color azul gráfica), muestras tratadas a 680 MPa, 8 minutos.**

Se obtienen espectros prácticamente idénticos (Gráfica 52), salvo por la intensidad de las bandas, por lo que no se han producido cambios en los enlaces ni degradación del material.

### 4.4.15 PLA + TIROSOL 5%




**Gráfica 53_Espectro IR PLA + TIROSOL 5% (color azul gráfica) y PLA + TIROSOL 5% HHP (color verde gráfica), muestras tratadas a 680 MPa, 8 minutos.**

Se obtienen espectros prácticamente idénticos (Gráfica 53), por lo que no se han producido cambios en los enlaces ni degradación del material.

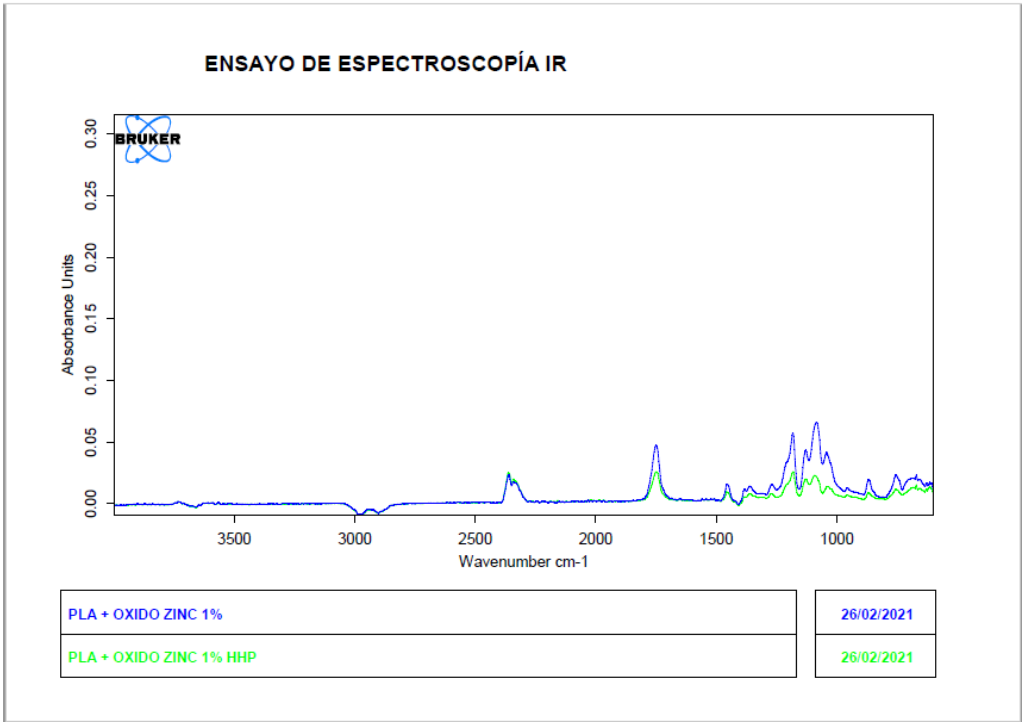
### 4.4.16 PLA + ACETATO DE ZINC 0.5%




**Gráfica 54_Espectro IR PLA + ACETATO ZINC 0.5% (color verde gráfica) y PLA + ACETATO ZINC 0.5% HHP (color naranja gráfica), muestras tratadas a 680 MPa, 8 minutos.**

Se obtienen espectros prácticamente idénticos (Gráfica 54), salvo por la intensidad de las bandas, por lo que no se han producido cambios en los enlaces ni degradación del material.

## 4.4.17 PLA + OXIDO DE ZINC 1%




**Gráfica 55_Espectro IR PLA + OXIDO ZINC 1% (color azul gráfica) y PLA + OXIDO ZINC 1% HHP (color verde gráfica), muestras tratadas a 680 MPa, 8 minutos.**

Se obtienen espectros prácticamente idénticos (Gráfica 55), por lo que no se han producido cambios en los enlaces ni degradación del material.

## 4.5 ENSAYOS DE MIGRACIÓN

Según el Reglamento (UE) Nº 10/2011 de la Comisión de 14 de enero de 2011 sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos se han de controlar los niveles de migración global y específica debiendo estar estos por debajo de un límite establecido.

El límite de migración global se representa por OML.

La migración global es la suma de todos los componentes que son transferidos desde el plástico hasta el alimento, bajo unas condiciones determinadas.

OML 10 mg (sustancias totales)/dm² (superficie de contacto).

Para materiales y artículos para bebés y niños el límite de migración global es de 60 mg (total de sustancias)/Kg (simulante).

Para la realización de los ensayos de migración se ha estudiado a priori para qué uso se destina cada material, es decir, cada envase con qué alimentos principalmente va a estar en contacto. En base a ese estudio, se han establecido las condiciones del ensayo, así como el tipo de simulante en el que se ha puesto en contacto.

Se muestran, a continuación, para cada material objeto de estudio, las condiciones y simulantes seleccionados, así como los resultados obtenidos del ensayo

### 4.5.1 PET

| MATERIAL | **PET** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| PRINCIPALES USOS | SIMULANTES ALIMENTARIOS | | | | |
| | A | B | C | D1 | D2 |
| Frutas | | | | | |
| Postres lácteos | | x | | x | |
| Sandwich | x | | | | x |
| Agua | | x | x | | |
| Zumos | | x | | x | |

**Tabla 58_Principales usos alimentarios material PET.**

Por su coincidencia mayoritaria, se emplea el simulante alimentario B (disolución acuosa de ácido acético al 3%) para realizar el ensayo.

| Material | **PET** | | | |
|---|---|---|---|---|
| Condiciones normalizadas ensayo | 2h 70ºC | | | |
| | Simulante alimentario | Resultado | Incertidumbre | (mg/dm²) |
| | B | 0.9 | ±0.4 | |

| Material | **PET (HHP)** | | | |
|---|---|---|---|---|
| Condiciones normalizadas ensayo | 2h 70ºC | | | |
| | Simulante alimentario | Resultado | Incertidumbre | (mg/dm²) |

| | | | |
|---|---|---|---|
| | B | 1.6 | ±0.4 |

**Tabla 59_Resultados ensayos migración global material PET y PET HHP (680 MPa, 8 minutos).**

Tras el tratamiento bajo unas condiciones de 680 MPa durante 8 minutos (Tabla 59), se han obtenido unos valores ligeramente más altos de migración, pero no son muy preocupantes, ya que, aunque aumentan quedan muy lejos del límite legal establecido de 10 mg/dm².

### 4.5.2 PS

| Material | **PS** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Principales usos | Simulantes alimentarios | | | | |
| | A | B | C | D1 | D2 |
| Postres lácteos | | x | | x | |
| Postres | | | | | |
| Helados | | | x | | |

**Tabla 60_Principales usos alimentarios material poliestireno.**

| Material | **PS** | | | |
|---|---|---|---|---|
| Condiciones normalizadas ensayo | 2h 70ºC | | | |
| | Simulante alimentario | Resultado | Incertidumbre | (mg/dm²) |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | D1 | 1.1 | ±0.7 | |

| Material | PS HHP | | | |
|---|---|---|---|---|
| Condiciones normalizadas ensayo | 2h 70ºC | | | |
| | Simulante alimentario | Resultado | Incertidumbre | (mg/dm²) |
| | D1 | 1.1 | ±0.4 | |

**Tabla 61_Resultados ensayos migración global material PS y PS HHP (680 MPa, 8 minutos).**

En este caso se utiliza el simulante D1.

Se ha obtenido el mismo resultado de migración global en el simulante D1 en ambos casos (tabla 61), por lo no se ha producido diferencia alguna en el comportamiento del material. Además, los valores obtenidos en ambos casos son muy bajos y están lejos del límite establecido.

### 4.5.3 PET-EVOH-PE

| Material | PET-EVOH-PE | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Principales usos | Simulantes alimentarios | | | | | |
| | A | B | C | D1 | D2 | E |
| Productos cárnicos | x | | | | x | x/4 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| (frescos o curados) | | | | | | |
| Pastas frescas | | | | | | x/4 |
| Ensaladas | x | | | | | |
| Quesos | x | x | | x | x/3 | X |
| Conservas pescado | x | x | x | | x | |
| Embutidos | x | | | x | | |

**Tabla 62_Principales usos alimentarios material PET-EVOH-PE.**

Se utiliza el simulante A.

| Material | **PET-EVOH-PE** | | | |
|---|---|---|---|---|
| Condiciones normalizadas ensayo | 2h 70ºC | | | |
| | Simulante alimentario | Resultado | Incertidumbre | (mg/dm²) |
| | A | 1.1 | ±0.4 | |

| Material | **PET-EVOH-PE HHP** | | | |
|---|---|---|---|---|
| Condiciones normalizadas ensayo | 2h 70ºC | | | |
| | Simulante alimentario | Resultado | Incertidumbre | (mg/dm²) |
| | A | 1.2 | ±0.7 | |

**Tabla 63_Resultados ensayos migración global material PET-EVOH-PE y PET-EVOH-PE HHP (680 MPa, 8 minutos).**

Se ha obtenido prácticamente el mismo resultado de migración global en el simulante A en ambos casos (tabla 63), por lo no se ha producido diferencia alguna en el comportamiento del material. Además, los valores obtenidos en ambos casos son muy bajos y están lejos del límite establecido.

### 4.5.4 PE-PET

| Material | **PE-PET** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Principales usos | Simulantes alimentarios | | | | | |
| | A | B | C | D1 | D2 | E |
| Postres | | | | | | |
| Quesos | x | x | | x | x | x |
| Embutidos | x | | | | x | |
| Pizzas | x | | | | x | x |
| Pastas frescas | x | | | | | x |
| Carnes | x | | | | x | x/4 |
| Frutos secos | | x | | x | x | |

**Tabla 64_Principales usos alimentarios material PE-PET.**

Se utiliza el simulante D2.

| Material | **PE- PET** |
|---|---|
| Condiciones normalizadas ensayo | 2h 70ºC |

| | Simulante alimentario | Resultado | Incertidumbre | (mg/dm²) |
|---|---|---|---|---|
| | D2 | 2.1 | ±1.0 | |

| Material | PE- PET HHP | | | |
|---|---|---|---|---|
| Condiciones normalizadas ensayo | 2h 70ºC | | | |
| | Simulante alimentario | Resultado | Incertidumbre | (mg/dm²) |
| | D2 | 3.1 | ±1.1 | |

**Tabla 65_Resultados ensayos migración global material PE-PET y PE-PET HHP (680 MPa, 8 minutos).**

Como se observa (tabla 65), se obtienen tras el tratamiento, valores superiores pero nada preocupantes.

### 4.5.5 PVC-AL

| Material | PVC-AL | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Principales usos | Simulantes alimentarios | | | | |
| | A | B | C | D1 | D2 |
| Comida refrigerada | x | | | | x |

**Tabla 66_Principales usos alimentarios material PVC-AL.**

| Material | | **PVC-AL** | | |
|---|---|---|---|---|
| Condiciones normalizadas ensayo | 2h 70ºC | | | |
| | Simulante alimentario | Resultado | Incertidumbre | (mg/dm²) |
| | D2 | 3.07 | ±0.45 | |
| Material | | **PVC-AL HHP** | | |
| Condiciones normalizadas ensayo | 2h 70ºC | | | |
| | Simulante alimentario | Resultado | Incertidumbre | (mg/dm²) |
| | D2 | 3.6 | ±0.65 | |

**Tabla 67_Resultados ensayos migración global material PVC-AL y PVC-AL HHP (680 MPa, 8 minutos).**

En el caso del material PVC es importante estudiar la migración, ya que ha sembrado siempre muchas polémicas por la posible migración de ftalatos a los alimentos, hecho muy preocupante (pero tras muchas pruebas realizadas se ha desestimado su peligrosidad).

Como se aprecian en los resultados antes y después del procesado (Tabla 67), son prácticamente similares y en ambos casos valores bajos y lejos del límite legal establecido y no entrañan peligro de seguridad alimentaria.

### 4.5.6 PE

| Material | **PE** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Principales usos | Simulantes alimentarios | | | | |
| | A | B | C | D1 | D2 |
| Cualquier tipo de alimento | x | x | | | x |

**Tabla 68_Principales usos alimentarios material PE.**

| Material | | **PE** | | |
|---|---|---|---|---|
| Condiciones normalizadas ensayo | | OM2: 10 días 40ºC | | |
| | Simulante alimentario | Resultado | Incertidumbre | (mg/dm²) |
| | A | <4 | ±1.7 | |
| | B | <4 | ±1.3 | |
| | D2 | <4.4 | ±1.7 | |
| Material | | **PE HHP** | | |
| Condiciones normalizadas ensayo | | OM2: 10 días 40ºC | | |
| | Simulante alimentario | Resultado | Incertidumbre | (mg/dm²) |
| | A | <4 | ±1.7 | |
| | B | <4 | ±1.3 | |
| | D2 | <4.4 | ±1.7 | |

**Tabla 69_Resultados ensayos migración global material PE y PE HHP (680 MPa, 8 minutos).**

De los resultados obtenidos en la Tabla 69, no se aprecian diferencias en los resultados.

## 4.5.7 PE + TIROSOL 5%

| Material | PE + TIROSOL 5% | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Principales usos | Simulantes alimentarios | | | | |
| | A | B | C | D1 | D2 |
| Cualquier tipo de alimento | x | x | | | x |

**Tabla 70_Principales usos alimentarios material PE + TIROSOL 5%.**

| Material | PE + TIROSOL 5% | | |
|---|---|---|---|
| Condiciones normalizadas ensayo | OM2: 10 días 40ºC | | |
| Simulante alimentario | Resultado | Incertidumbre | (mg/dm²) |
| A | 10.5 | ±1.7 | |
| B | 169.6 | ±20 | |
| D2 | 21.8 | ±5.5 | |

| Material | PE + TIROSOL 5% HHP | | |
|---|---|---|---|
| Condiciones normalizadas ensayo | OM2: 10 días 40ºC | | |
| Simulante alimentario | Resultado | Incertidumbre | (mg/dm²) |

| | | |
|---|---|---|
| A | 13.5 | ±1.7 |
| B | 175.2 | ±20 |
| D2 | 22.3 | ±5.5 |

**Tabla 71_Resultados ensayos migración global material PE + TIROSOL 5% y PE + TIROSOL 5% HHP (680 MPa, 8 minutos).**

Se observa (Tabla 71), en líneas generales, un leve incremento tras el proceso de altas presiones hidrostáticas. En comparación con los resultados obtenidos con el material base PE, se ha producido un incremento muy notable en los valores obtenidos para todos los simulantes, muy por encima del límite legal establecido.

## 4.5.8 PE + OXIDO DE ZINC 10%

| Material | **PE + OXIDO ZINC 10%** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Principales usos | Simulantes alimentarios | | | | |
| | A | B | C | D1 | D2 |
| Cualquier tipo de alimento | x | x | | | x |

**Tabla 72_Principales usos alimentarios material PE + OXIDO ZINC 10%.**

| Material | **PE +OXIDO ZINC 10%** |
|---|---|

| Condiciones normalizadas ensayo | OM2: 10 días 40ºC | | |
|---|---|---|---|
| | Simulante alimentario | Resultado | Incertidumbre (mg/dm²) |
| | A | <4 | ±1.7 |
| | B | 36.7 | ±4 |
| | D2 | <4.4 | ±1.7 |

| Material | **PE + OXIDO ZINC 10% HHP** | | |
|---|---|---|---|
| Condiciones normalizadas ensayo | OM2: 10 días 40ºC | | |
| | Simulante alimentario | Resultado | Incertidumbre (mg/dm²) |
| | A | <4 | ±1.7 |
| | B | 38.3 | ±4 |
| | D2 | <4.4 | ±1.7 |

**Tabla 73_Resultados ensayos migración global material PE + OXIDO ZINC 10% y PE + OXIDO ZINC 10% HHP (680 MPa, 8 minutos).**

Se observa (Tabla 73), en líneas generales, un leve incremento tras el proceso de altas presiones hidrostáticas en el simulante alimentario B. En comparación con los resultados obtenidos con el material base PE, se ha producido un incremento muy notable en el valor obtenido para dicho simulante, muy por encima del límite legal establecido.

## 4.5.9 PP

| Material | PP | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Principales usos | Simulantes alimentarios | | | | |
| | A | B | C | D1 | D2 |
| Cualquier tipo de alimento | x | x | | | x |

**Tabla 74_Principales usos alimentarios material PP**

| Material | PP | | | |
|---|---|---|---|---|
| Condiciones normalizadas ensayo | OM2: 10 días 40ºC | | | |
| | Simulante alimentario | Resultado | Incertidumbre | (mg/dm²) |
| | A | <4 | ±1.7 | |
| | B | <4 | ±1.3 | |
| | D2 | <4.4 | ±1.7 | |

| Material | PP HHP |
|---|---|
| Condiciones normalizadas ensayo | OM2: 10 días 40ºC |
| | Simulante |

| alimentario | Resultado | Incertidumbre (mg/dm²) |
|---|---|---|
| A | <4 | ±1.7 |
| B | <4 | ±1.3 |
| D2 | <4.4 | ±1.7 |

**Tabla 75_Resultados ensayos migración global material PP y PP HHP (680 MPa, 8 minutos).**

De los resultados obtenidos en la Tabla 75, no se aprecian diferencias entre ellos.

## 4.5.10 PP + OXIDO DE ZINC 10%

| Material | **PP + OXIDO ZINC 10%** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Principales usos | Simulantes alimentarios | | | | |
| | A | B | C | D1 | D2 |
| Cualquier tipo de alimento | x | x | | | x |

**Tabla 76_Principales usos alimentarios material PP + OXIDO ZINC 10%**

| Material | **PP + OXIDO ZINC 10%** |
|---|---|
| Condiciones normalizadas ensayo | OM2: 10 días 40ºC |
| Simulante | |

| | alimentario | Resultado | Incertidumbre | (mg/dm²) |
|---|---|---|---|---|
| | A | <4 | ±1.7 | |
| | B | 19 | ±2 | |
| | D2 | <4.4 | ±1.7 | |

| Material | **PP + OXIDO ZINC 10% HHP** | | | |
|---|---|---|---|---|
| Condiciones normalizadas ensayo | OM2: 10 días 40ºC | | | |
| | Simulante alimentario | Resultado | Incertidumbre | (mg/dm²) |
| | A | <4 | ±1.7 | |
| | B | 21.2 | ±2 | |
| | D2 | <4.4 | ±1.7 | |

**Tabla 77_Resultados ensayos migración global material PP + OXIDO ZINC 10% y PP + OXIDO ZINC 10% HHP (680 MPa, 8 minutos).**

Se observa (Tabla 77), en líneas generales, un leve incremento tras el proceso de altas presiones hidrostáticas en el simulante alimentario B. En comparación con los resultados obtenidos con el material base PP, se ha producido un incremento muy notable en el valor obtenido para el simulante B, muy por encima del límite legal establecido.

## 4.5.11 PP + TIROSOL 5%

| Material | PP + TIROSOL 5% | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Principales usos | Simulantes alimentarios | | | | |
| | A | B | C | D1 | D2 |
| Cualquier tipo de alimento | x | x | | | x |

**Tabla 78_Principales usos alimentarios material PP + TIROSOL 5%.**

| Material | PP + TIROSOL 5% | | | |
|---|---|---|---|---|
| Condiciones normalizadas ensayo | OM2: 10 días 40ºC | | | |
| | Simulante alimentario | Resultado | Incertidumbre | (mg/dm²) |
| | A | <4 | ±1.7 | |
| | B | <4 | ±1.3 | |
| | D2 | 18 | ±4.5 | |

| Material | PP + TIROSOL 5% HHP | | | |
|---|---|---|---|---|
| Condiciones normalizadas ensayo | OM2: 10 días 40ºC | | | |
| | Simulante alimentario | Resultado | Incertidumbre | (mg/dm²) |

| | | |
|---|---|---|
| A | <4 | ±1.7 |
| B | <4 | ±1.3 |
| D2 | 19.3 | ±4.5 |

**Tabla 79_Resultados ensayos migración global material PP + TIROSOL 5% y PP + TIROSOL 5% HHP (680 MPa, 8 minutos).**

Se observa (Tabla 79), en líneas generales, un leve incremento tras el proceso de altas presiones hidrostáticas en el simulante alimentario B. En comparación con los resultados obtenidos con el material base PP, se ha producido un incremento muy notable en el valor obtenido para el simulante D2, muy por encima del límite legal establecido.

## 4.5.12 PP + ACETATO DE ZINC 5%

| Material | **PP + ACETATO ZINC 5%** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Principales usos | Simulantes alimentarios | | | | |
| | A | B | C | D1 | D2 |
| Cualquier tipo de alimento | x | x | | | x |

**Tabla 80_Principales usos alimentarios material PP + ACETATO ZINC 5%.**

| Material | **PP + ACETATO ZINC 5%** |
|---|---|
| Condiciones | OM2: 10 días 40ºC |

| normalizadas ensayo | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Simulante alimentario | Resultado | Incertidumbre | (mg/dm²) |
| | A | <4 | ±1.7 | |
| | B | <4 | ±1.3 | |
| | D2 | <4.4 | ±1.7 | |

| Material | **PP + ACETATO ZINC 5% HHP** | | | |
|---|---|---|---|---|
| Condiciones normalizadas ensayo | OM2: 10 días 40ºC | | | |
| | Simulante alimentario | Resultado | Incertidumbre | (mg/dm²) |
| | A | <4 | ±1.7 | |
| | B | <4 | ±1.3 | |
| | D2 | <4.4 | ±1.7 | |

**Tabla 81_Resultados ensayos migración global material PP + ACETATO ZINC 5% y PP + ACETATO ZINC 5% HHP (680 MPa, 8 minutos).**

Se obtienen valores similares (Tabla 81). En comparación con los resultados obtenidos con el material base PP, se aprecian valores similares, por debajo del límite legal establecido.

## 4.5.13 PLA

| Material | PLA | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Principales usos | Simulantes alimentarios | | | | |
| | A | B | C | D1 | D2 |
| Cualquier tipo de alimento | x | x | | | x |

**Tabla 82_Principales usos alimentarios material PLA.**

| Material | PLA | | | |
|---|---|---|---|---|
| Condiciones normalizadas ensayo | OM2: 10 días 40ºC | | | |
| | Simulante alimentario | Resultado | Incertidumbre | (mg/dm²) |
| | A | <4 | ±1.7 | |
| | B | <4 | ±1.3 | |
| | D2 | <4.4 | ±1.7 | |

| Material | PLA HHP |
|---|---|
| Condiciones normalizadas ensayo | OM2: 10 días 40ºC |
| Simulante | |

| alimentario | Resultado | Incertidumbre | (mg/dm²) |
|---|---|---|---|
| A | <4 | ±1.7 | |
| B | <4 | ±1.3 | |
| D2 | <4.4 | ±1.7 | |

**Tabla 83_Resultados ensayos migración global material PLA y PLA HHP (680 MPa, 8 minutos).**

## 4.5.14 PLA + TIROSOL 5%

| Material | **PLA + TIROSOL 5%** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Principales usos | Simulantes alimentarios | | | | |
| | A | B | C | D1 | D2 |
| Cualquier tipo de alimento | x | x | | | x |

**Tabla 84_Principales usos alimentarios material PLA + TIROSOL 5%.**

| Material | **PLA + TIROSOL 5%** | | | |
|---|---|---|---|---|
| Condiciones normalizadas ensayo | OM2: 10 días 40ºC | | | |
| | Simulante alimentario | Resultado | Incertidumbre | (mg/dm²) |
| | A | <4 | ±1.7 | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| | B | <4 | ±1.3 |
| | D2 | 5.8 | ±1.7 |

| Material | PLA + TIROSOL 5% HHP | | | |
|---|---|---|---|---|
| Condiciones normalizadas ensayo | OM2: 10 días 40ºC | | | |
| | Simulante alimentario | Resultado | Incertidumbre | (mg/dm²) |
| | A | <4 | ±1.7 | |
| | B | <4 | ±1.3 | |
| | D2 | 7.4 | ±1.7 | |

**Tabla 85_Resultados ensayos migración global material PLA + TIROSOL 5% y PLA + TIROSOL 5% HHP (680 MPa, 8 minutos).**

## 4.5.15 PLA + ACETATO DE ZINC 0.5%

| Material | PLA + ACETATO ZINC 0.5% | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Principales usos | Simulantes alimentarios | | | | |
| | A | B | C | D1 | D2 |
| Cualquier tipo de alimento | x | x | | | x |

**Tabla 86_Principales usos alimentarios material PLA + ACETATO ZINC 0.5%.**

| Material | | **PLA+ ACETATO ZINC 0.5%** | | |
|---|---|---|---|---|
| Condiciones normalizadas ensayo | | OM2: 10 días 40ºC | | |
| | Simulante alimentario | Resultado | Incertidumbre | (mg/dm²) |
| | A | <4 | ±1.7 | |
| | B | <4 | ±1.3 | |
| | D2 | <4.4 | ±1.7 | |

| Material | | **PLA+ ACETATO ZINC 0.5% HHP** | | |
|---|---|---|---|---|
| Condiciones normalizadas ensayo | | OM2: 10 días 40ºC | | |
| | Simulante alimentario | Resultado | Incertidumbre | (mg/dm²) |
| | A | <4 | ±1.7 | |
| | B | <4 | ±1.3 | |
| | D2 | <4.4 | ±1.7 | |

**Tabla 87_Resultados ensayos migración global material PLA + ACETATO ZINC 0.5% y PLA + ACETATO ZINC 0.5% HHP (680 MPa, 8 minutos).**

## 4.5.16 PLA + OXIDO DE ZINC 1%

| Material | PLA + OXIDO ZINC 1% | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Principales usos | Simulantes alimentarios | | | | |
| | A | B | C | D1 | D2 |
| Cualquier tipo de alimento | x | x | | | x |

**Tabla 88_Principales usos alimentarios material PLA + OXIDO ZINC 1%**

| Material | PLA+ OXIDO ZINC 1% | | | |
|---|---|---|---|---|
| Condiciones normalizadas ensayo | OM2: 10 días 40ºC | | | |
| | Simulante alimentario | Resultado | Incertidumbre | (mg/dm²) |
| | A | <4 | ±1.7 | |
| | B | <4 | ±1.3 | |
| | D2 | <4.4 | ±1.7 | |

| Material | PLA+ OXIDO ZINC 1% HHP |
|---|---|
| Condiciones normalizadas ensayo | OM2: 10 días 40ºC |
| Simulante | |

| alimentario | Resultado | Incertidumbre | (mg/dm²) |
|---|---|---|---|
| A | <4 | ±1.7 | |
| B | <4 | ±1.3 | |
| D2 | <4.4 | ±1.7 | |

**Tabla 89_Resultados ensayos migración global material PLA + OXIDO ZINC 1% y PLA + OXIDO ZINC 1% HHP (680 MPa, 8 minutos).**

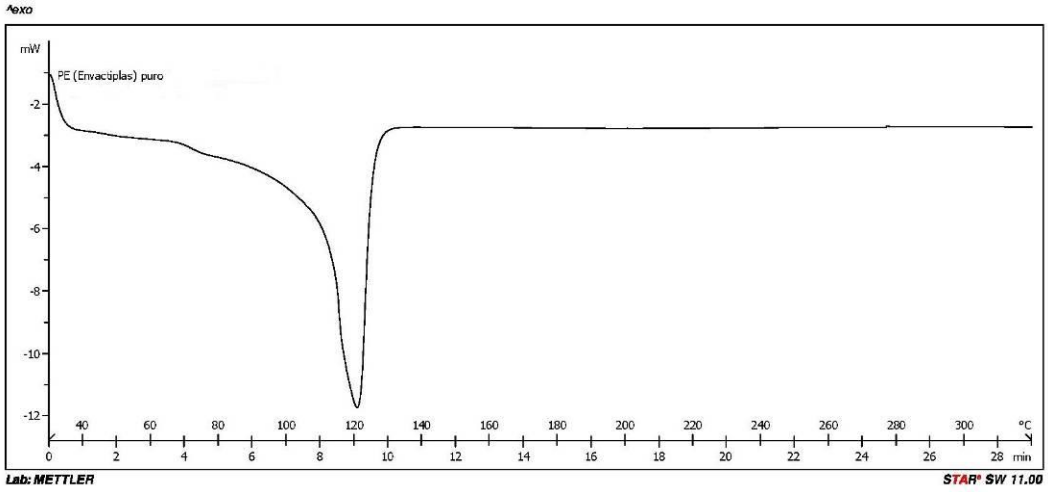
Para el caso del PLA y los compuestos aditivados obtenidos a partir de él, según se observa (Tabla 83, 85, 87 y 89), los valores de migración obtenidos como resultado, están, en todos los casos, por debajo del límite legal establecido.

## 4.6 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

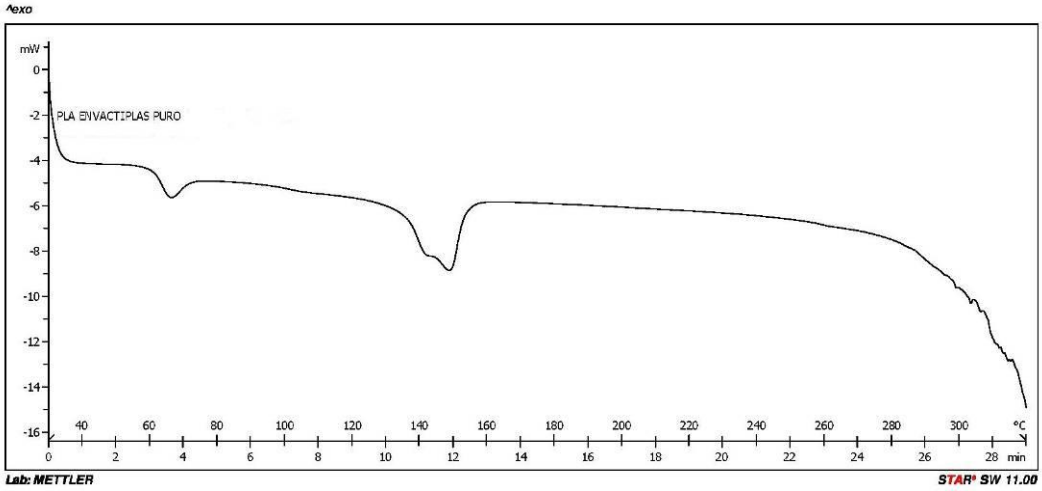
### 4.6.1 Ensayos preliminares

Los ensayos de DSC se llevaron a cabo acorde al siguiente procedimiento. Se cogen unos mg de muestra y se someten a un proceso de calentamiento desde 30ºC a 320ºC, con una rampa de temperatura de 10ºC/min y una corriente de nitrógeno de 100ml/min.

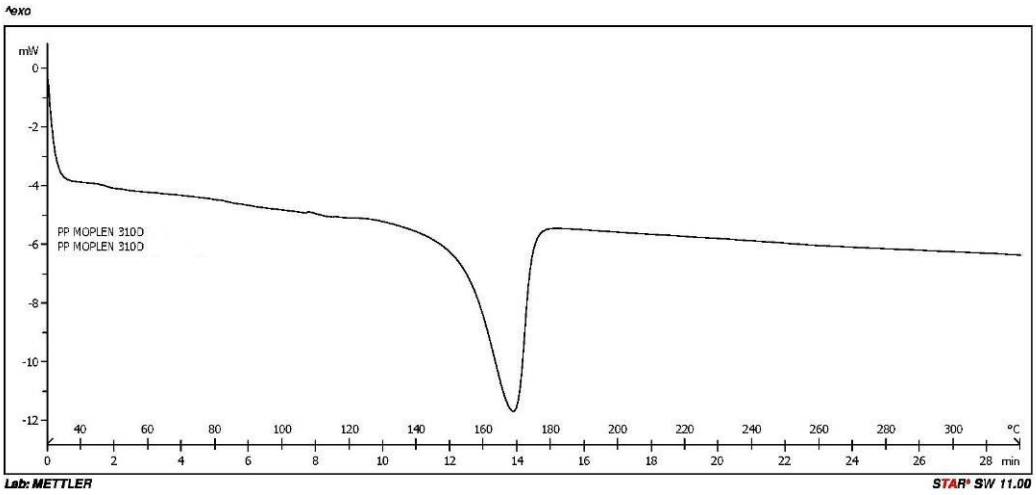
Mediante esta técnica fueron caracterizados los agentes activos, los materiales poliméricos y las formulaciones agente activo/polímero. A continuación, se muestran y analizan el conjunto de diagramas de DSCs.




**Gráfica 56_DSC PE .**




**Gráfica 57_DSC PLA.**

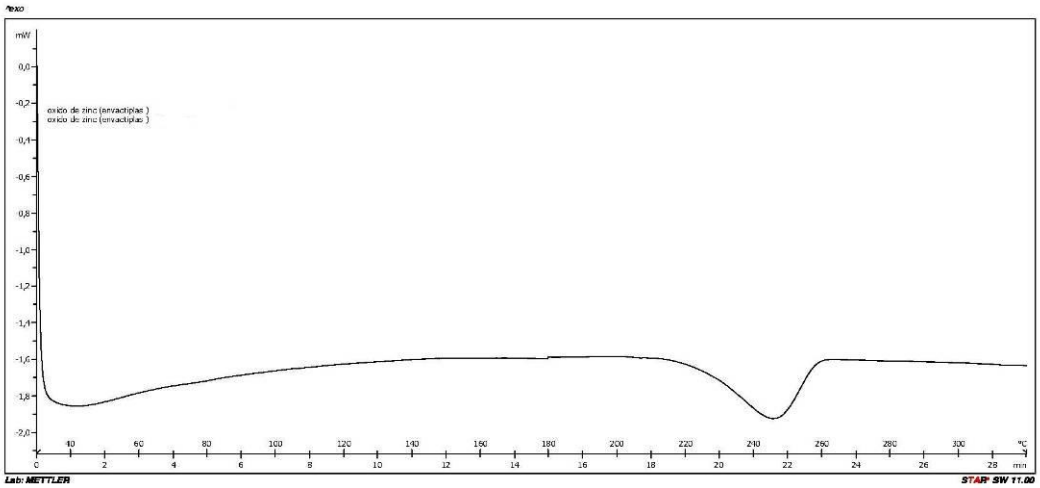



**Gráfica 58_DSC PP.**

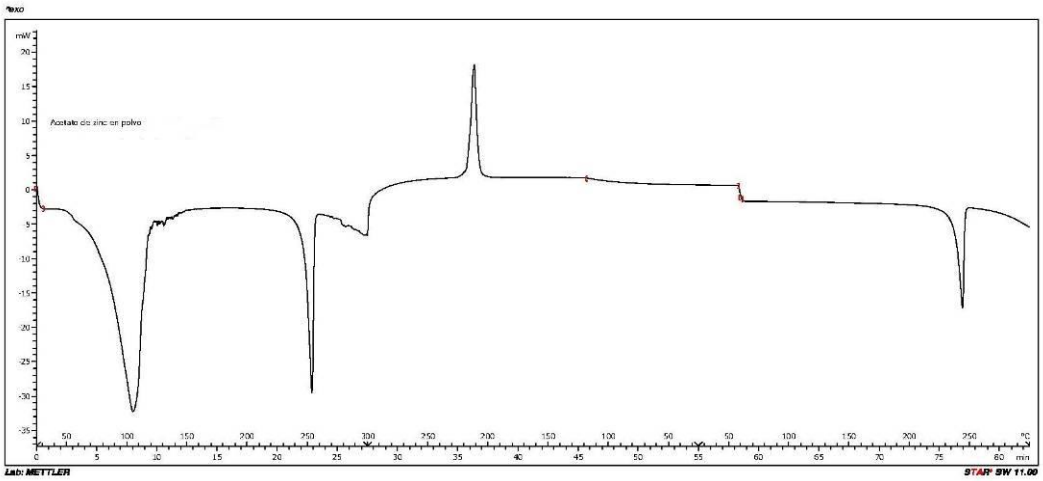
En el análisis del PE, PLA y PP mediante DSC (Gráfica 56, 57 y 58) se puede observar:

- La temperatura de transición vítrea del PLA es aproximadamente 63ºC.
- Las temperaturas de fusión del PE, PLA y PP a 120ºC, 140ºC y 170ºC respectivamente.

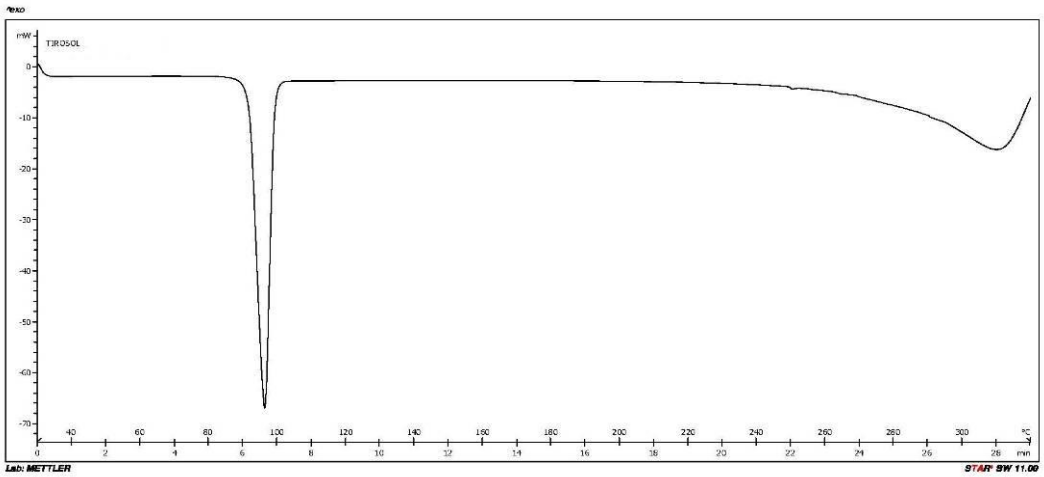
## *DSCs agentes activos*




**Gráfica 59_DSC Antioxidante óxido de zinc.**




**Gráfica 60_DSC ACETATO ZINC.**

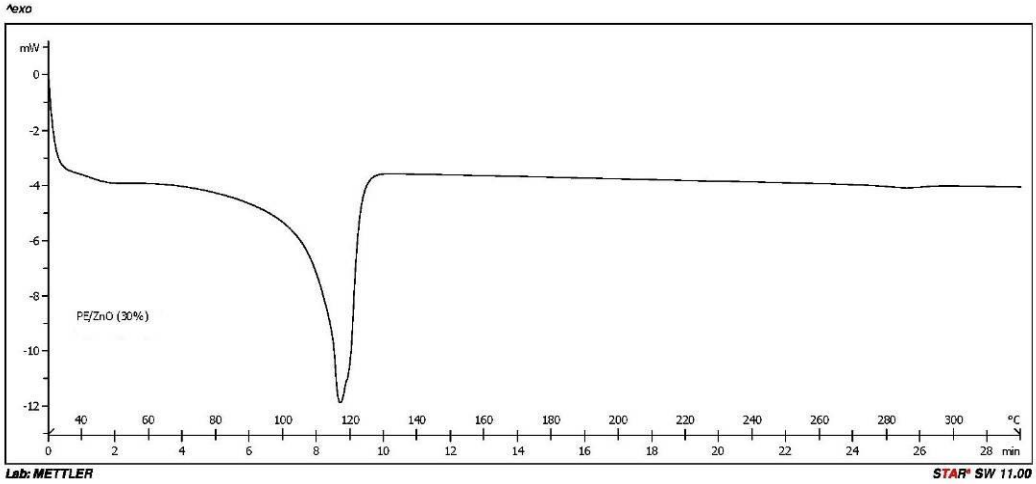



**Gráfica 61_DSC TIROSOL.**

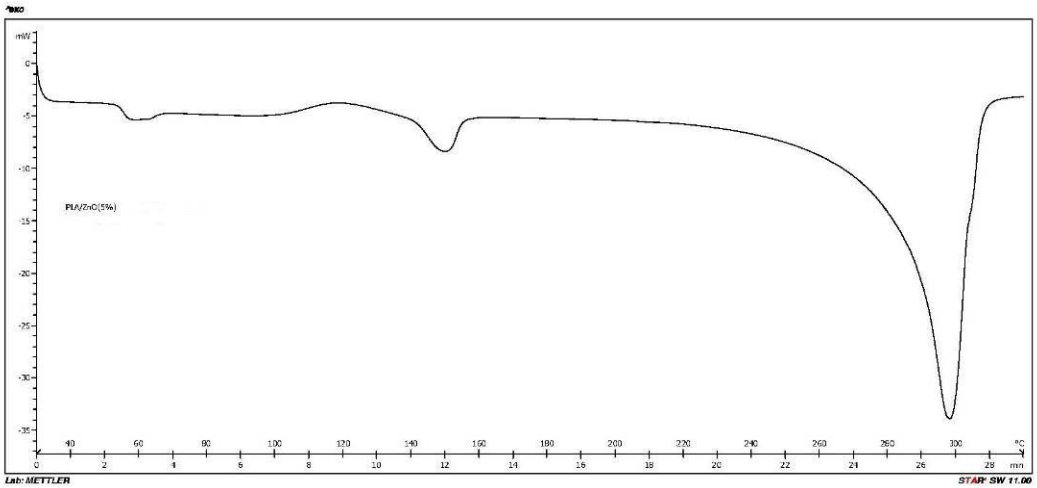
En el análisis del óxido de zinc, acetato de zinc y tirosol mediante DSC (Gráfica 59, 60 y 61), se puede observar que:

- El óxido de zinc presenta un pico endotérmico a 250ºC atribuible a procesos que afectan a la estructura cristalina.
- El acetato de Zn presenta diversos procesos térmicos. En primer lugar, se observa una pérdida de agua a 100ºC, como consecuencia de tratarse de acetato de zinc di-hidrato. Adicionalmente, se aprecia un proceso endotérmico a 250ºC atribuible a pérdida de fragmentos de $CO_2$, acetona y ácido acético.
- El tirosol presenta un pico endotérmico a 94ºC atribuible al punto de fusión, además se observa a partir de 170ºC procesos de degradación.

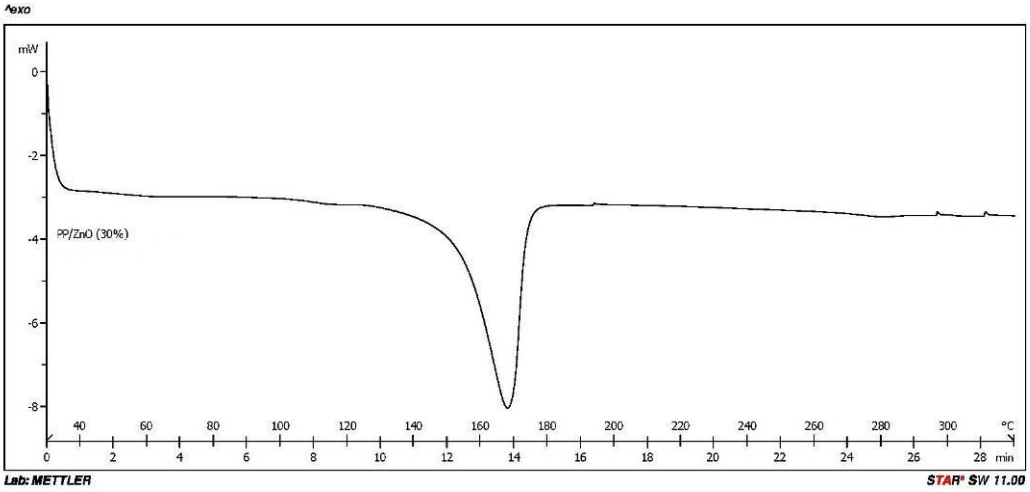
## *DSC agente activo/polímero*



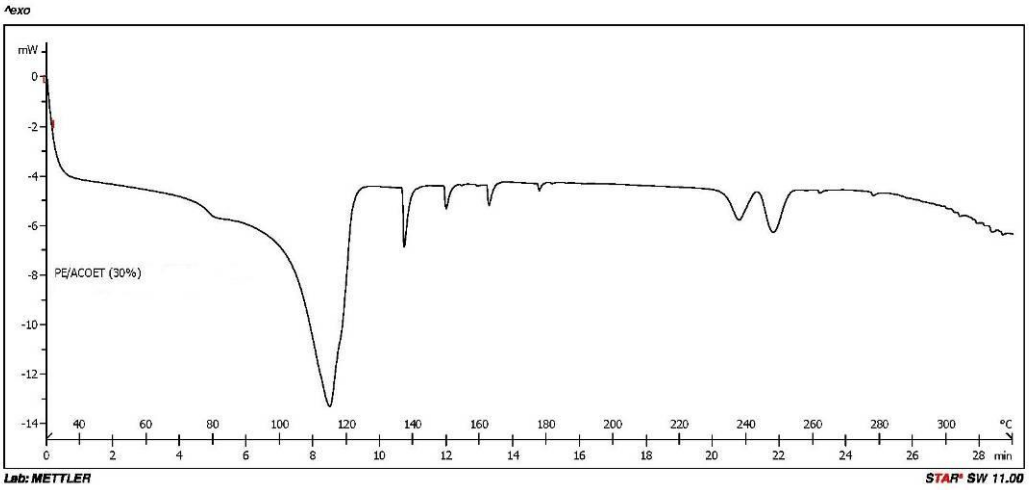

**Gráfica 62_DSC PE + OXIDO ZINC 30%.**



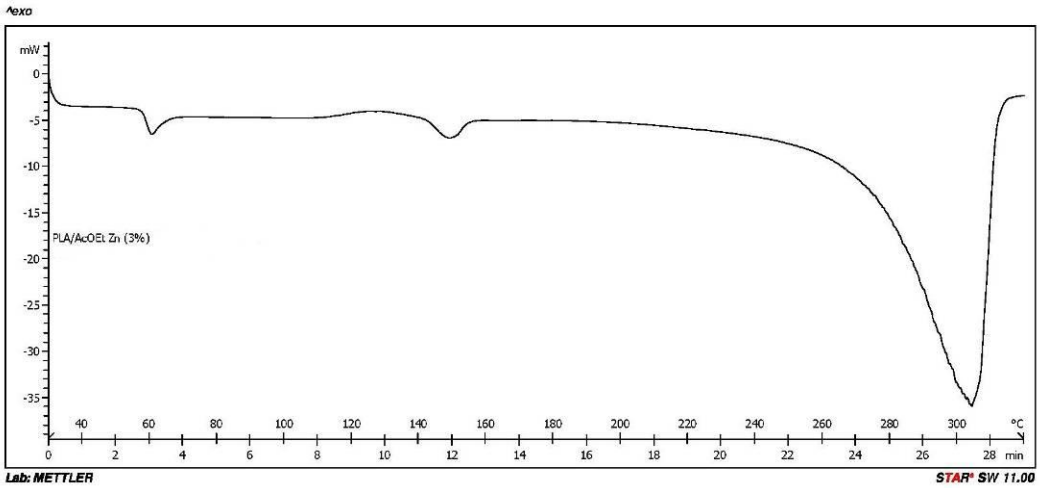

**Gráfica 63_ DSC PLA + OXIDO ZINC 5%.**



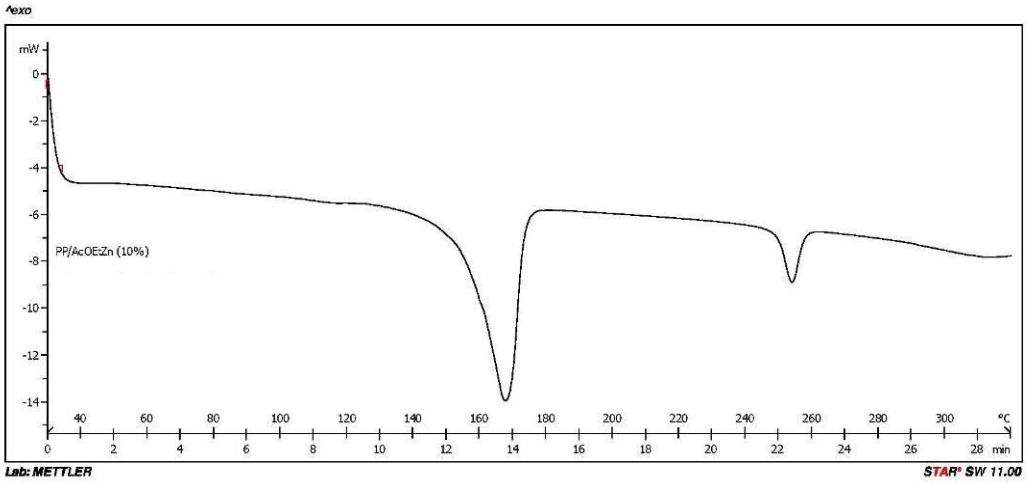

**Gráfica 64 _DSC PP + OXIDO ZINC 30%.**



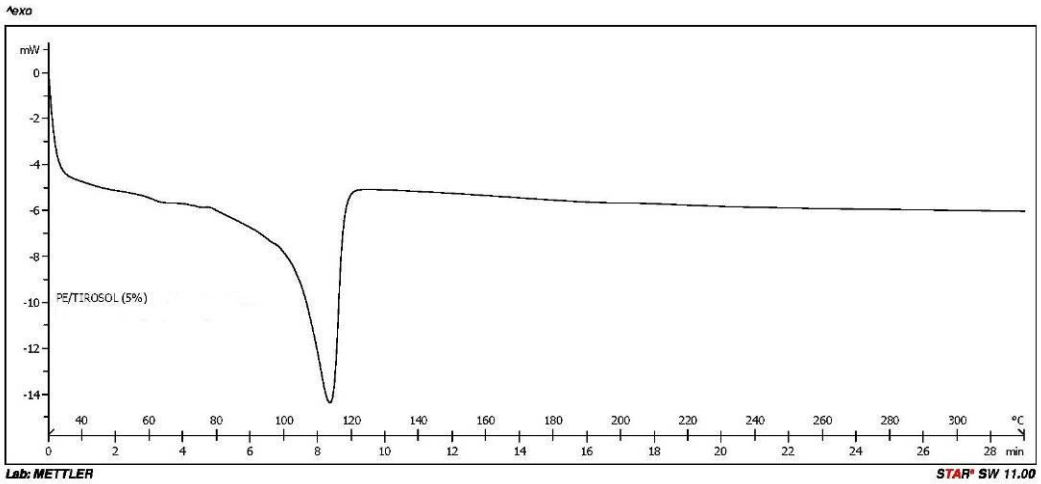

**Gráfica 65_ DSC PE + ACETATO ZINC 30%.**



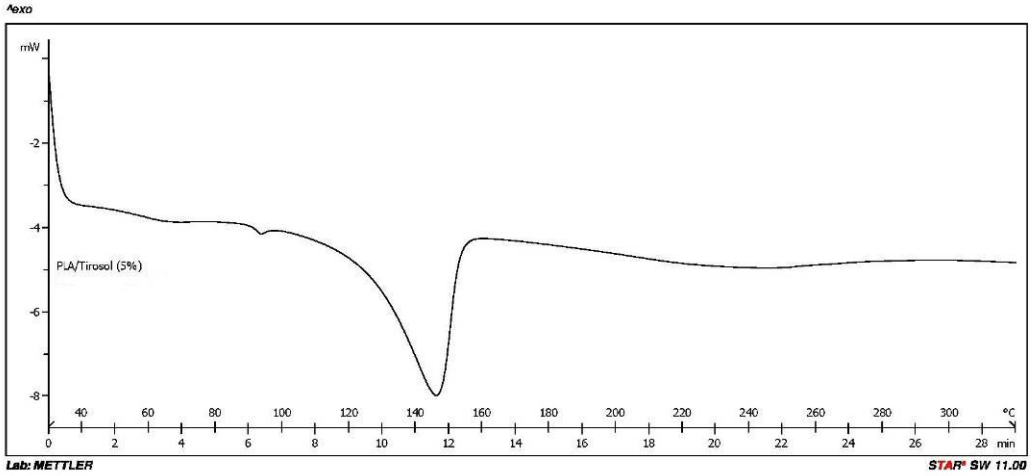

**Gráfica 66_ DSC PLA + ACETATO ZINC 3%.**



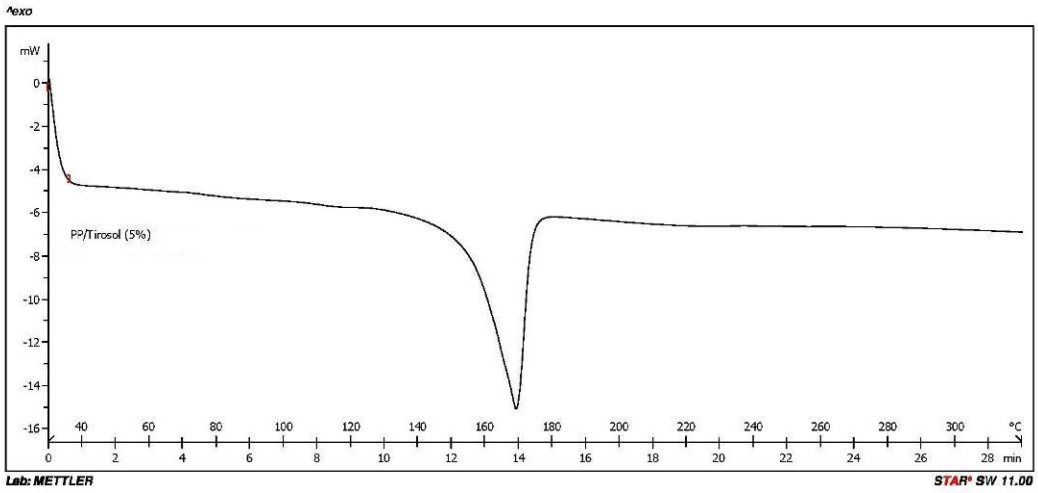

**Gráfica 67_ DSC PP + ACETATO ZINC 10%.**




**Gráfica 68_ DSC PE + TIROSOL 10%.**




**Gráfica 69_ DSC PLA + TIROSOL 5%.**




**Gráfica 70_ DSC PP + TIROSOL 5%.**

El análisis mediante DSC de los diferentes masterbatches obtenidos "*agente activo/polímero*" (Gráficas 62 a 70), muestra como los aditivos no alteran de forma apreciable el comportamiento térmico de los materiales plásticos. En particular se ha observado que:

- El óxido de zinc es el material que induce menos procesos térmicos en las formulaciones agente activo/polímero. Este hecho se debe a que se trata del material más inerte y con mayor estabilidad térmica.

- El acetato de zinc dihidrato induce diversos procesos térmicos en las formulaciones agente activo/polímero. Estos procesos son atribuibles a la degradación del acetato de zinc. En particular, es significativo en la formulación de PE+ acetato zinc donde el contenido de agente activo es mucho mayor (30%), que con respecto al PP o PLA. Sin embargo, a pesar de esto, no parece afectar de manera apreciable al comportamiento térmico del material polimérico.

- El tirosol, no induce procesos térmicos apreciables en las formulaciones agente activo/polímero. Los fenómenos que podrían observarse son aquellos atribuidos al punto de fusión (94ºC) y a procesos de degradación

(170ºC), sin embargo, estos procesos no se observan debido a que el contenido de agente activo en todas las formulaciones poliméricas es relativamente bajo (5%).

***Elección de los materiales obtenidos***

Finalmente, los materiales elegidos para realizar las pruebas mediante altas presiones hidrostáticas han sido los siguientes, obtenidos mediante proceso de extrusión:

PLA virgen

PLA + Tirosol 5%

PLA + Acetato de Zinc 0.5%

PLA + Oxido de Zinc 1%

PP MOPLEN 310D

PP + Oxido de Zinc 10%

PP + Tirosol 5%

PP + Acetato de Zinc 5%

PE VIRGEN

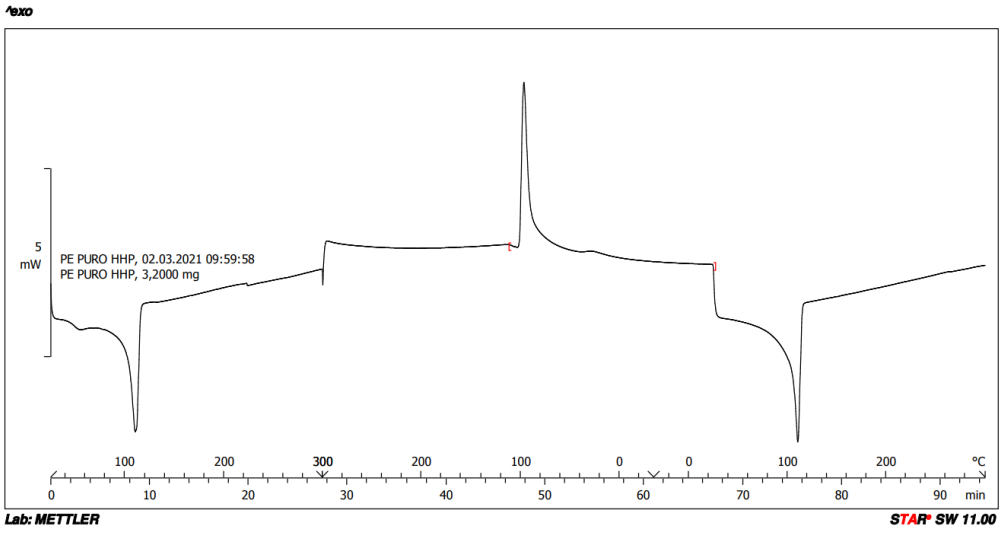
PE + Oxido de Zinc 10%

PE + Tirosol 5%

## 4.6.2 Ensayos comparativos

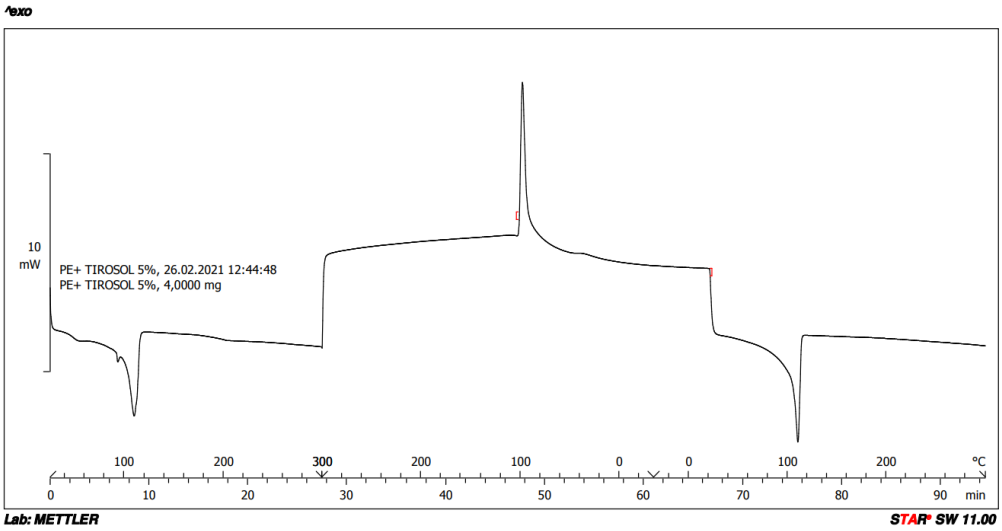
Posteriormente, dichos materiales han sido sometidos al tratamiento por altas presiones hidrostáticas con el mismo equipo e igual manera que se ha indicado en el anterior apartado.

### *4.6.2 .1 PE y PE HHP*



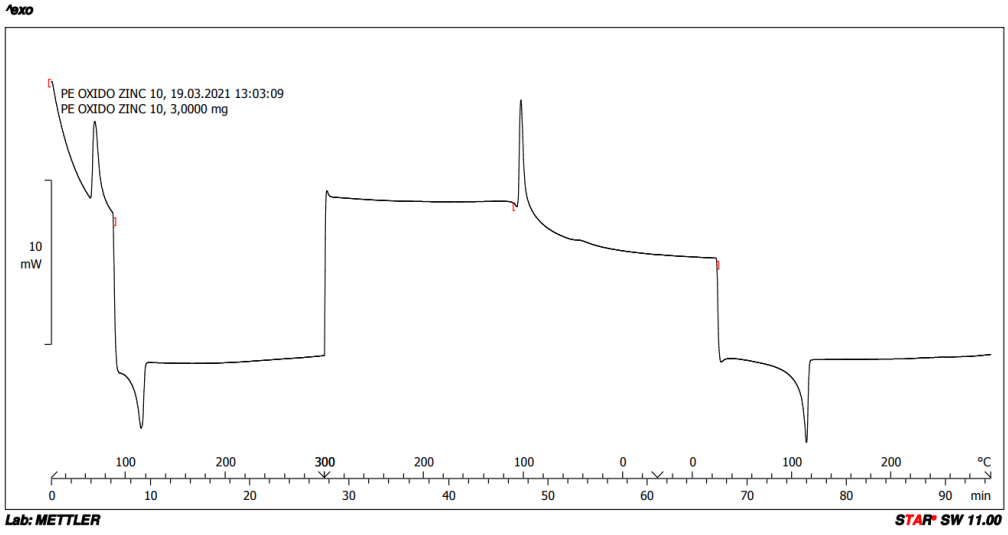

**Gráfica 71_Resultados comparativos calorimetría diferencial de barrido, material PE y PE HHP (680 MPa, 8 minutos).**

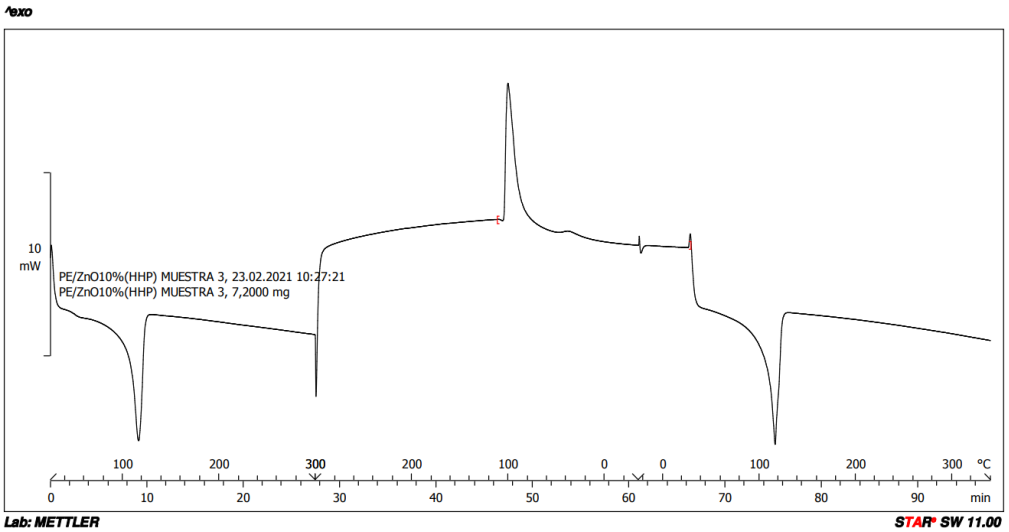
### 4.6.2.2 PE + TIROSOL 5% y PE + TIROSOL 5% HHP




**Gráfica 72_Resultados comparativos calorimetría diferencial de barrido, material PE+ TIROSOL 5% y PE + TIROSOL 5% HHP (680 MPa, 8 minutos).**

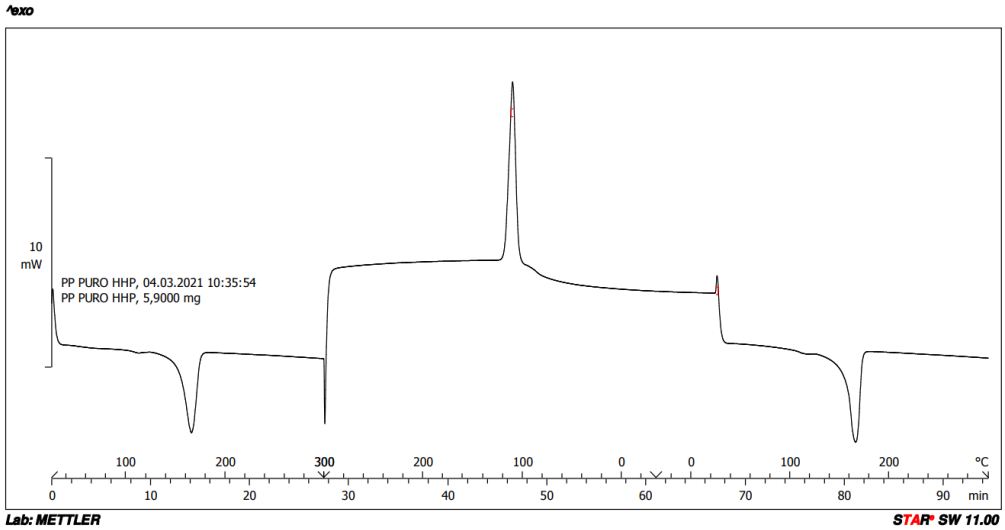
### 4.6.2.3 PE + OXIDO DE ZINC 10% y PE + OXIDO DE ZINC 10% HHP





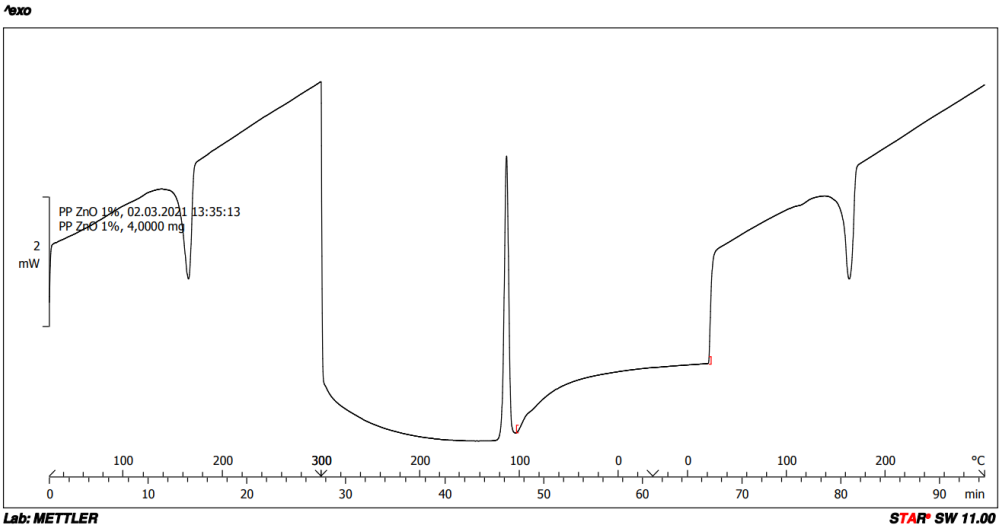

**Gráfica 73_Resultados comparativos calorimetría diferencial de barrido, material PE + OXIDO ZINC 10% y PE + OXIDO ZINC 10% HHP (680 MPa, 8 minutos).**

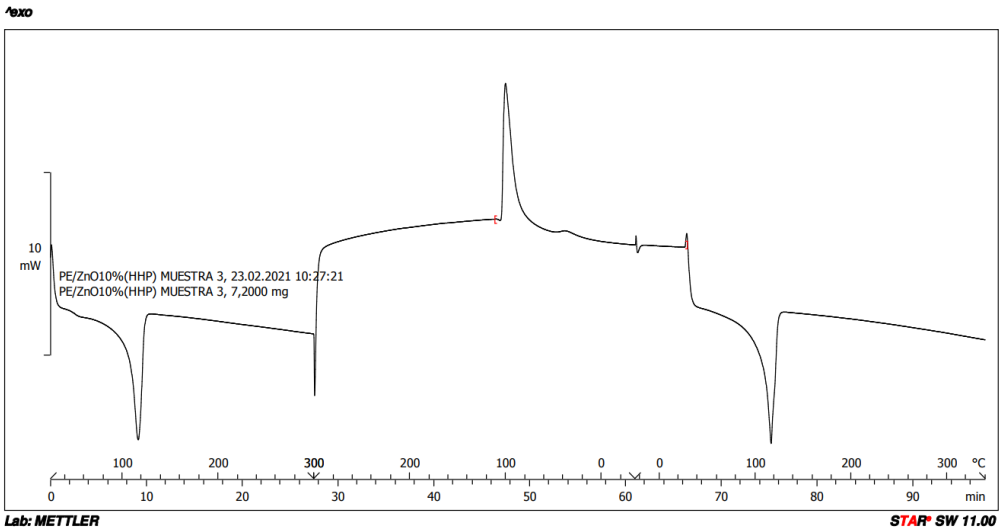
## *4.6.2.4 PP y PP (HHP)*




**Gráfica 74_Resultados comparativos calorimetría diferencial de barrido, material PP y PP HHP (680 MPa, 8 minutos).**

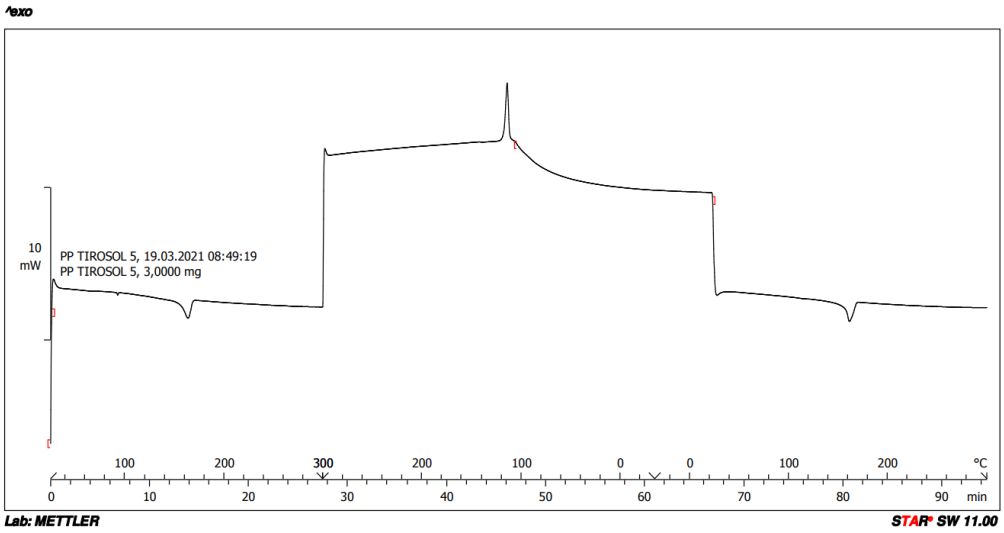
## 4.6.2.5 PP + OXIDO DE ZINC 10% y PP + OXIDO DE ZINC 10% (HHP)

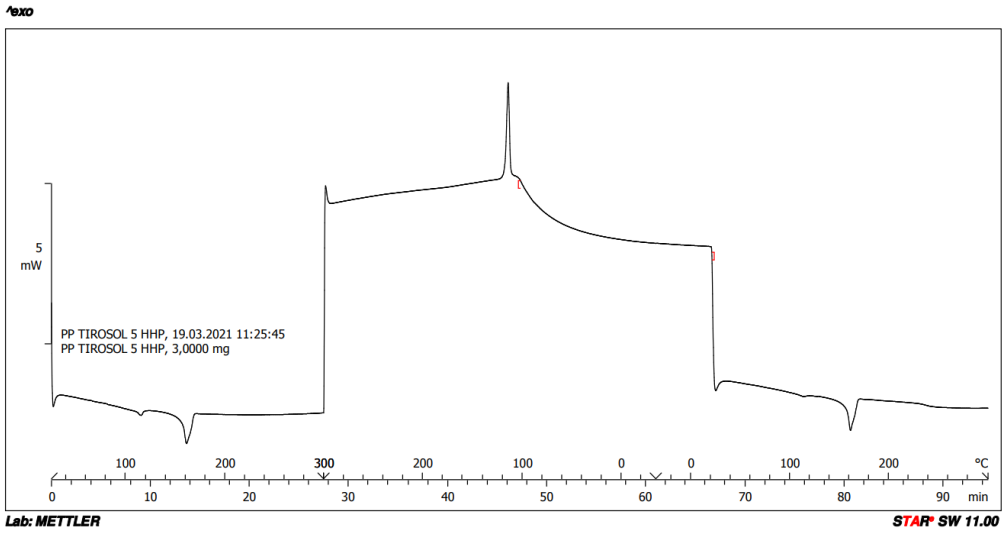



**Gráfica 75_Resultados comparativos calorimetría diferencial de barrido, material PP + OXIDO ZINC 10% y PP + OXIDO ZINC 10% HHP (680 MPa, 8 minutos).**

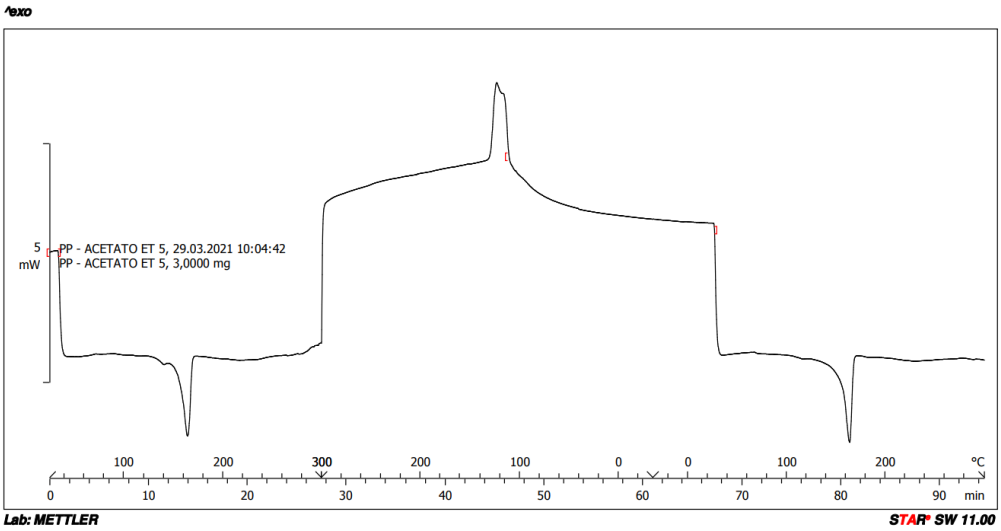
## 4.6.2.6 PP + TIROSOL 5% y PP + TIROSOL 5% (HHP)

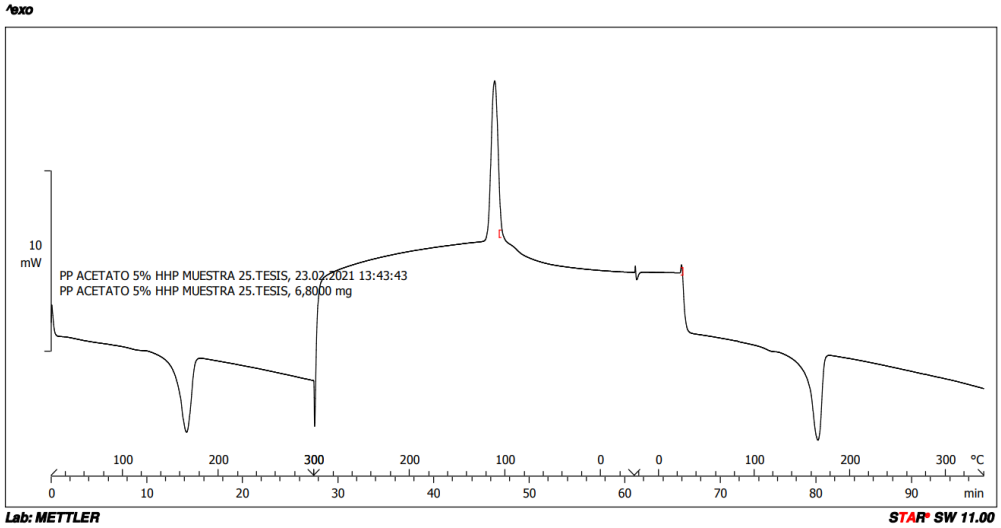



**Gráfica 76_Resultados comparativos calorimetría diferencial de barrido, material PP + TIROSOL 5% y PP + TIROSOL 5% HHP (680 MPa, 8 minutos).**

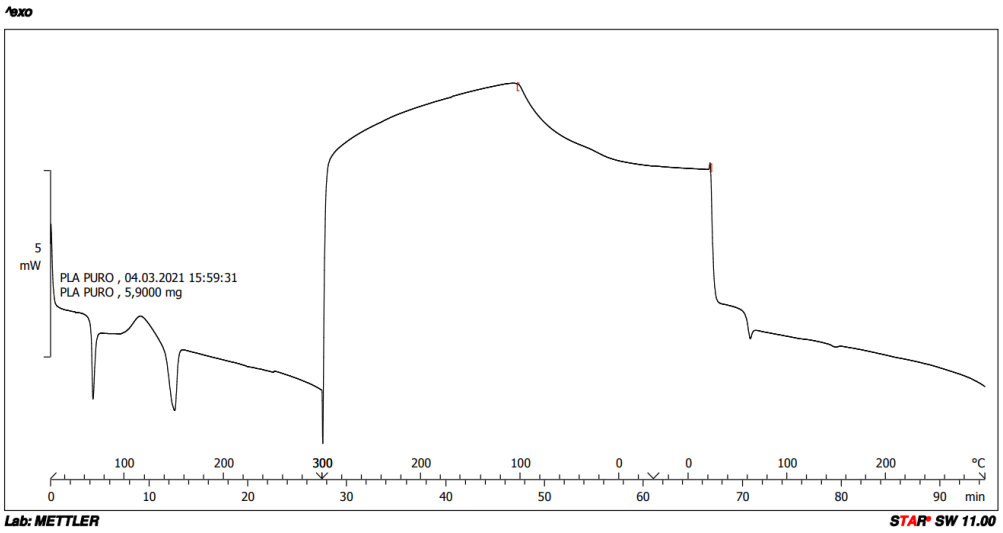
## 4.6.2.7 PP + ACETATO DE ZINC 5% y PP + ACETATO DE ZINC 5% (HHP)

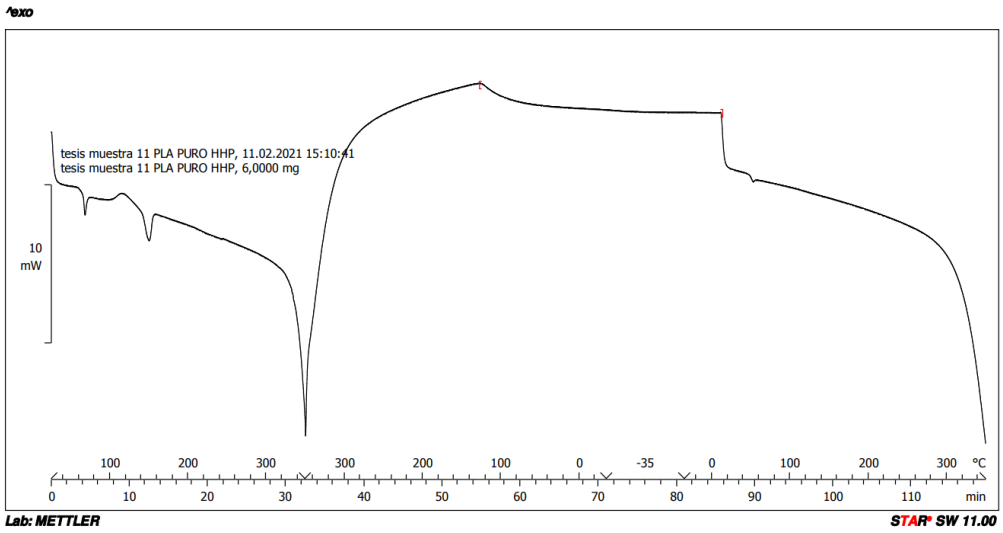



**Gráfica 77_Resultados comparativos calorimetría diferencial de barrido, material PP + ACETATO ZINC 5% y PP + ACETATO ZINC 5% HHP (680 MPa, 8 minutos).**

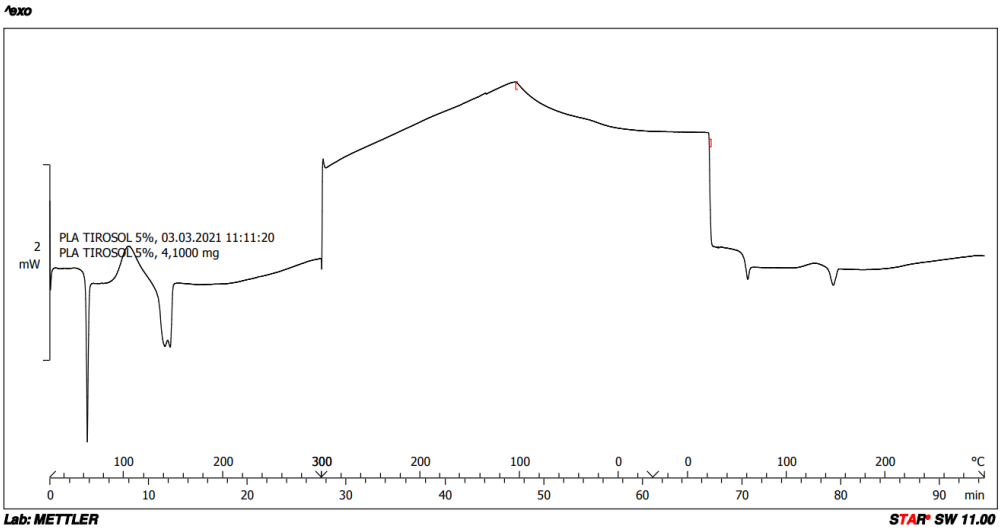
## 4.6.2.9 PLA y PLA (HHP)

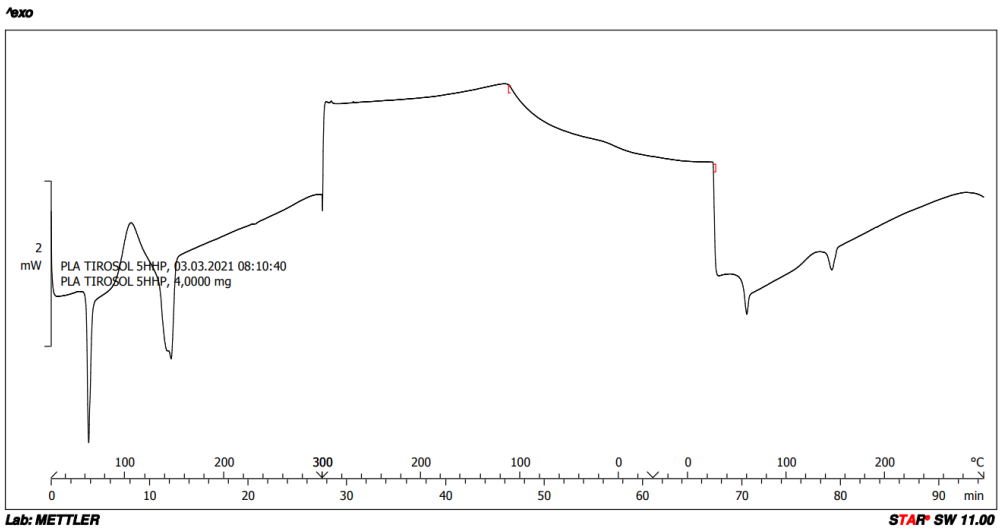



**Gráfica 78_Resultados comparativos calorimetría diferencial de barrido, material PLA y PLA HHP (680 MPa, 8 minutos).**

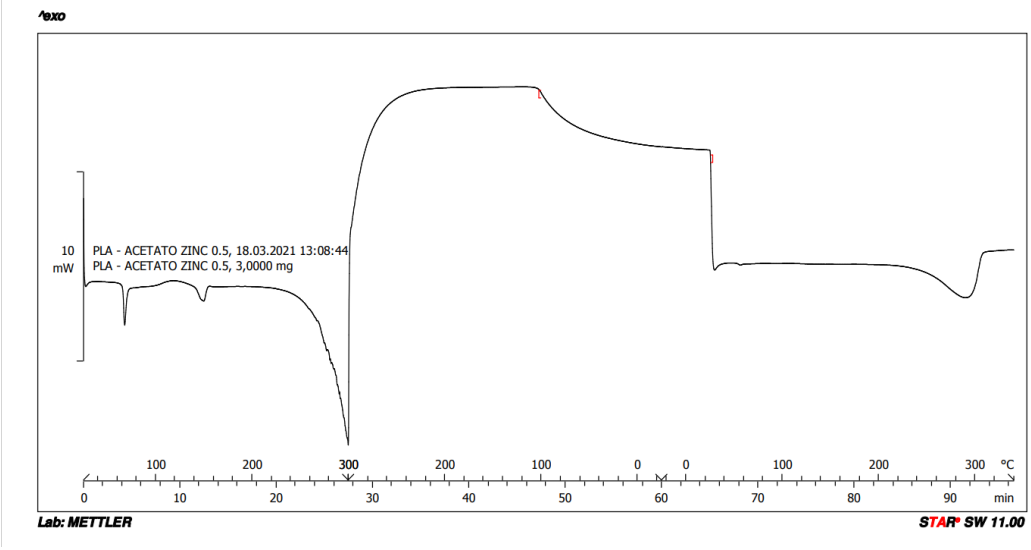
## 4.6.2.10 PLA + TIROSOL 5% y PLA + TIROSOL 5% (HHP)

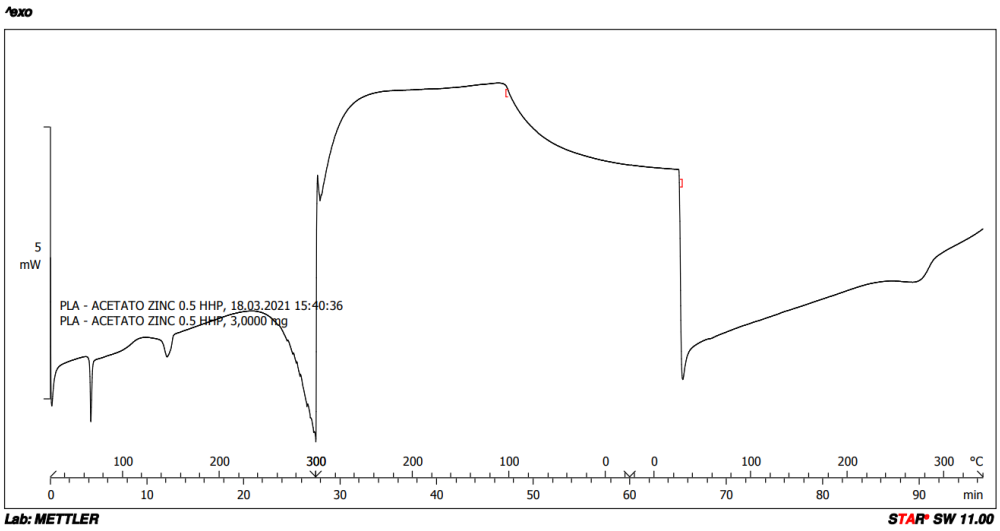



**Gráfica 79_Resultados comparativos calorimetría diferencial de barrido, material PLA + TIROSOL 5% y PLA + TIROSOL 5% HHP (680 MPa, 8 minutos).**

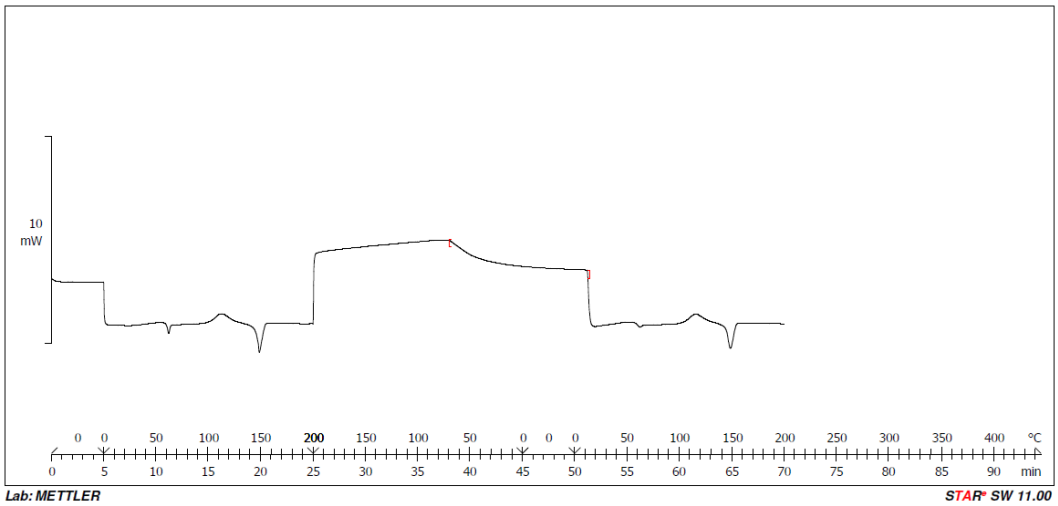
### *4.6.2.11 PLA + ACETATO DE ZINC 0.5% y PLA + ACETATO DE ZINC 0.5% (HHP)*




**Gráfica 80_Resultados comparativos calorimetría diferencial de barrido, material PLA + ACETATO ZINC 0.5% y PLA + ACETATO ZINC 0.5% HHP (680 MPa, 8 minutos).**

### 4.6.2.12 PLA + OXIDO DE ZINC 1% y PLA + OXIDO DE ZINC 1% (HHP)




**Gráfica 81_Resultados comparativos calorimetría diferencial de barrido, material PLA + ÓXIDO ZINC 1% y PLA + OXIDO ZINC 1% HHP (680 MPa, 8 minutos).**

De los resultados obtenidos (Gráficas 71 a 81), no se observan modificaciones en los materiales antes y después de ser sometidos al tratamiento de altas presiones hidrostáticas, 680 MPa, 8 minutos.

## 4.7 ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA DE PELÍCULAS ACTIVADAS

Las películas activadas por coextrusión con óxido de zinc, acetato de zinc o sorbato potásico mostraron solo una actividad antimicrobiana débil o ninguna actividad cuando se probaron en placas de agar inoculadas con cepas bacterianas (Tabla 90).

| | Bacteria diana | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Plástico activado | *Salmonella enterica* CECT 915 | *Escherichia coli* CECT 4783 | *Pseudomonas fluorescens* CECT 378 | *Listeria innocua* CECT 4030 | *Staphylococcus aureus* CECT 976 |
| ZnO (5.0) | +- | +- | +- | +- | + |
| ZnAc (0.5%) | +- | +- | +- | +- | + |
| PS (0.25%) | +- | + | +- | - | +- |
| TY (0.5%) | +- | - | - | - | + |
| TY (0.5%) + L (0.1%) | +- | - | - | - | + |
| TY (0.5%) + L (0.5%) | +- | +- | + | - | + |
| TY (1.5%) + L (0.1%) | ++ | + | + | - | + |
| TY (1.5%) + L (0.5%) | ++ | ++ | ++ | +- | + |
| TY (0.5%) + PHB (0.1%) | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| TY (0.5%) + PHB (0.5%) | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| TY (1.5%) + PHB (0.1%) | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |
| TY (1.5%) + PHB (0.5%) | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ |

**Tabla 90_ Zonas de inhibición correspondientes a plásticos activados con diferentes antimicrobianos (ZnO, óxido de zinc; ZnAc, acetato de zinc; PS, sorbato potásico; TY, tirosol; L, ácido láctico; PHB, p-hidroxibenzoico).**

Las películas que se activaron en superficie con tirosol al 0,5% también mostraron una actividad débil o nula frente a la mayoría de las bacterias ensayadas, a excepción de *S. aureus*. La adición de ácido láctico al 0,1% mejoró la actividad antimicrobiana frente a *S. enterica*. La actividad antimicrobiana mejoró considerablemente contra todas las bacterias gramnegativas (*S. enterica*, *E. coli*, *P. aeruginosa*) cuando se empleó un 1,5% de tirosol en combinación con un 0,5%

de ácido láctico. Sin embargo, la actividad frente a *L. monocytogenes* y *S. aureus* no mejoró. Los mejores resultados se obtuvieron cuando se ensayó el tirosol en combinación con ácido p-hidroxibenzoico. Todas las combinaciones que contenían tirosol (al 0,5% o 1,5%) y ácido p-hidroxibenzoico (0,1% o 0,5%) lograron una fuerte inhibición frente a todas las cepas bacterianas ensayadas.

**Efecto de las películas activadas en sistemas alimentarios modelo**

Sobre la base de los resultados preliminares de la actividad antimicrobiana de los ensayos de difusión en agar, se seleccionaron dos películas activadas para realizar más pruebas en sistemas alimentarios:

- se analizaron películas coextruidas con un 5% de óxido de zinc para el envasado de rodajas de dorada cruda inoculadas con L. innocua CECT 4030, y
- películas activadas mediante aplicación en superficie de tirosol o una combinación de tirosol y ácido p-hidroxibenzoico, que fueron ensayadas para envasar pescado ahumado (salmón y atún) inoculado con *L. monocytogenes* y *S. enterica*.

Durante el almacenamiento bajo refrigeración de las rodajas de dorada desafiadas contaminadas *L. innocua* CECT 4030 y envasadas al vacío en películas de LDPE, los recuentos viables de *Listeria* disminuyeron en aprox. un ciclo logarítmico durante el primer día de almacenamiento, pero luego aumentaron en ca. 1,5 ciclos logarítmicos para el día 7 (Tabla 91). En las muestras envasadas en películas de LDPE coextruidas con óxido de zinc al 5%, los recuentos viables disminuyeron progresivamente desde el tiempo 0 hasta el día 4 de almacenamiento en aprox. 1,2 ciclos logarítmicos ($P < 0,05$). Después de 7 días de almacenamiento, los recuentos de *Listeria* en las muestras de dorada envasadas en la película activada no fueron significativamente inferiores ($P > 0,05$,

aproximadamente 0,5 ciclos logarítmicos) en comparación con las muestras envasadas en la película de control

| | Tiempo de almacenamiento (días) | | | |
|---|---|---|---|---|
| ***Listeria innocua*** | **0** | **1** | **4** | **7** |
| Filetes control | 5.49 ± 0.17 | 4.47 ± 0.23 | 4.93 ± 0.34 | 6.03 ± 17 |
| Óxido de zinc (5%) | 5.47 ± 0.17 | 4.60 ± 0.15 | 4.27 ± 25 | 5.67 ± 22 |

**Tabla 91_Supervivencia de *Listeria innocua* CECT 4032 inoculada en rodajas de filete de dorada envasadas a vacío en polietileno de baja densidad activado o no con óxido de zinc al 5%. Las muestras fueron almacenadas a 4ºC durante 7 días.**

En experimentos separados, se ensayaron películas de LDPE activadas en superficie con 2,5% de tirosol o con 1,5% de tirosol en combinación con 0,5% de ácido p-hidroxibenzoico para el envasado de salmón ahumado y rodajas de atún ahumado contaminadas con cócteles de cepas de *L. monocytogenes* y *S. enterica* (Tabla 92). Los recuentos de *L. monocytogenes* aumentaron de forma no significativa (P> 0,05) en el salmón ahumado después de 7 días de almacenamiento en refrigeración. Para las muestras envasadas en películas activadas con tirosol al 2,5%, los recuentos de Listeria disminuyeron en 0,7 ciclos logarítmicos el día 7 y fueron significativamente más bajos (P <0,05) que los controles no tratados en 1,5 ciclos logarítmicos. El tirosol en combinación con el ácido p-hidroxibenzoico logró el mayor efecto de inactivación, que se notó después de 7 días de almacenamiento. En ese momento, los recuentos de Listeria en el salmón ahumado se redujeron por debajo del límite de detección. Para las muestras control de atún ahumado, los recuentos de *Listeria* disminuyeron ligeramente durante el almacenamiento (Tabla 92). El envasado a vacío en películas activadas con tirosol solo aceleró la inactivación de las listerias, logrando recuentos viables significativamente más bajos (P <0,05) en 1,7 ciclos logarítmicos en comparación con el control no tratado en el día 7 de

almacenamiento. También se observó un mayor efecto para las películas activadas con tirosol en combinación con ácido p-hidroxibenzoico, reduciendo significativamente los recuentos de *Listeria* (P <0.05) en comparación con las películas de control, tanto en los días 3 como 7 de almacenamiento en 1.0 y 1.7 ciclos logarítmicos, respectivamente.

En los ensayos realizados en salmón ahumado inoculado con el cóctel de cepas de *Salmonella*, los recuentos de *Salmonella* en los controles envasados en películas sin antimicrobianos añadidos disminuyeron lenta y significativamente (P <0,05) en aproximadamente 1 a 1,2 ciclos logarítmicos (Tabla 92). Para las muestras envasadas en películas activadas con tirosol, la reducción de los recuentos de Salmonella viables aumentó durante el almacenamiento, pero las diferencias con los controles no tratados no fueron significativas (P> 0,05). Por el contrario, los recuentos de *Salmonella* disminuyeron por debajo del límite de detección el día 7 para las películas activadas con tirosol más ácido p-hidroxibenzoico. Salmonella pareció sobrevivir mejor en el atún ahumado, y el envasado en películas activadas solamente con tirosol no redujo significativamente los recuentos viables (P> 0,05) durante el almacenamiento. Sin embargo, los recuentos viables para muestras envasadas en películas activadas con tirosol en combinación con ácido p-hidroxibenzoico fueron significativamente más bajos (P <0.05) en 1.2 a 1.3 ciclos logarítmicos en comparación con los controles envasados en recubrimientos sin antimicrobianos adicionados.

| | **Tiempo de almacenamiento (días)** | | |
|---|---|---|---|
| | **0** | **3** | **7** |
| *Salmonella enterica* | | | |
| Salmón ahumado | | | |
| Control | 3.84 ± 0.24 | 2.47 ± 0.14 | 2.69 ± 0.34 |
| Tirosol (2.5%) | 3.84 ± 0.38 | 1.84 ± 0.19 | 2.27 ± 0.31 |
| Tirosol (1.5%) + PHB (0.5%) | 3.84 ± 0.24 | 1.69 ± 0.27 | < 1.00 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Atún ahumado | | | |
| Control | 3.66 ± 0.14 | 3.17 ± 0.24 | 3.00 ± 0.18 |
| Tirosol (2.5%) | 3.66 ± 0.14 | 3.00 ± 0.21 | 2.95 ± 0.40 |
| Tirosol (1.5%) + PHB (0.5%) | 3.66 ± 0.14 | 1.84 ± 0.28* | 1.77 ± 0.42* |
| | | | |
| *Listeria monocytogenes* | | | |
| Salmón ahumado | | | |
| Control | 3.14 ± 0.19 | 3.20 ± 0.18 | 4.0 ± 0.21 |
| Tyrosol (2.5%) | 3.14 ± 0.19 | 2.54 ± 0.28 | 2.42 ± 0.31* |
| Tyrosol (1.5%) + PHB (0.5%) | 3.14 ± 0.19 | 2.44 ± 0.42 | < 1.00 |
| | | | |
| Atún ahumado | | | |
| Control | 3.17 ± 0.13 | 2.47 ± 0.24 | 2.69 ± 0.37 |
| Tirosol (2.5%) | 3.17 ± 0.13 | 1.60 ± 0.14 | 1.47 ± 0.16* |
| Tirosol (1.5%) + PHB (0.5%) | 3.17 ± 0.13 | 1.47 ± 0.17* | 1.00 ± 0.12* |

**Tabla 92_Supervivencia de *Listeria monocytogenes* y *Salmonella enterica* inoculadas en atún ahumado y en salmón ahumado envasados a vacío en films de polietileno de baja densidad activados o no con tirosol, bien solo o en combinación con p-hidroxibenzoico (PHB). Las muestras fueron almacenadas a 4ºC durante 7 días.**

* Reducción significativa del número de células viables (P < 0.05)

# *5. DISCUSIÓN*

# 5. DISCUSIÓN

En esta sociedad en que nos hallamos, conviven de la mano tanto la Seguridad Alimentaria como el aspecto y presentación al consumidor de los productos alimenticios envasados. Tan importante es asegurar la integridad y salubridad de lo que consumimos, como lo atractivo que nos resulte.

Para velar por la Seguridad Alimentaria a nivel europeo, se encuentra la EFSA (European Food Safety Authority), que establece normativas, recomendaciones, peticiones y opiniones. Dichas normativas suelen ser de obligado cumplimiento en toda la Unión Europea.

A la hora de poner en circulación un producto alimenticio envasado en el marco de la Unión Europea, habrá que cumplir todas las directrices que, al respecto, establezca la EFSA.

Además de este exhaustivo y riguroso cumplimiento, el envase, habrá de estar preparado para albergar al alimento o grupo de alimentos de los que se trate, alargar su vida útil todo lo que sea posible, aguantar los procesos de envasado y conservación, así como ser atractivo para el consumidor final.

Dentro de los procesos de conservación conocidos, este trabajo de investigación se ha basado en el de altas presiones hidrostáticas. Muchos procesos comerciales utilizan tratamientos por altas presiones para la inactivación de microorganismos en alimentos empleando presiones de 600 MPa (o menos) a temperaturas inferiores a 60 ° C durante 1 a 15 min, dependiendo del producto a procesar. Así mismo, cada día es más frecuente encontrar equipos comerciales que trabajan por encima de 600 MPa, ya que su eficacia en la inactivación de microorganismos es mayor. A veces, también este método de conservación se combina con elevadas temperaturas, también llamado PATS (Pressure-assisted thermal sterilization), reconocido para su uso según la FDA

(Food and Drug Administration) sustituyendo a los métodos de esterilización convencionales (Bermúdez et al., 2009; Barbosa et al., 2007). Se suelen emplear presiones superiores a 600 MPa, temperaturas mayores de 100ºC y durante un tiempo de 3 a 5 minutos, menor tiempo que lo que suele durar un proceso de esterilización (20-40 minutos) y, además, esta exposición del producto a elevadas temperaturas afecta, en menor medida, a las características sensoriales y nutricionales que una esterilización convencional (Koutchma et al., 2005). Sin embargo, la mayoría de los trabajos encontrados en la literatura científica sobre los efectos de las altas presiones en materiales de envasado están hechos a presiones y temperaturas más bajas.

En la mayoría de estos procesos se emplean como materiales de envase plásticos flexibles, ya que se comportan bien ante los procesos de compresión y descompresión que suceden durante la aplicación de altas presiones (Lambert et al., 2000; Caner et al., 2004; Caner et al., 2000; Schauwecker et al., 2002).

El envase seleccionado será aquel que asegure y mantenga sus propiedades barrera, resistencia al sellado, transparencia y brillo, incluso después de ser procesado, ya que, el producto alimentario, tras el procesado HHP, se comercializará directamente (Bull et al., 2010; Caner et al., 2000; Galotto et al., 2009).

En el desarrollo de esta tesis doctoral se han sometido a tratamiento por altas presiones hidrostáticas materiales de uso común de envasado de alimentos, así como materiales aditivados con agentes antimicrobianos, tales como tirosol, óxido de zinc y acetato de zinc. De todos ellos, solamente el acetato de zinc está aceptado en la lista positiva de sustancias de la Unión Europea; de los dos restantes, tirosol y óxido de zinc, presentan estudios positivos de la EFSA para su uso.

También es muy importante conocer que, según marca la EFSA (European Food Safety Authority), en su Reglamento (UE) n° 450/2009 sobre materiales y objetos activos e inteligentes destinados a entrar en contacto con alimentos, los elementos de envasado de un alimento nunca podrán enmascarar el estado de conservación de un alimento, es decir, no podrán simular que un alimento que está empezando a deteriorarse se aprecie como que está en perfecto estado, así como utilizar aditivos que absorban o enmascaren los aromas propios de deterioro o putrefacción de dicho alimento.

Como es conocido, el color y el grado de transparencia que presente un envase es determinante en la mayoría de los casos para que mantenga las cualidades del alimento que contiene prácticamente inalteradas.

En función del alimento que contenga, será conveniente que la transparencia se mantenga o no a lo largo de toda su vida útil. Así, por ejemplo, para alimentos que se ven afectados negativamente por el efecto de la luz, será conveniente que el envase sea oscuro u opaco, y para aquellos que no se vean afectados, cuanto mayor sea la transparencia mejor, ya que, mejor será la percepción del alimento que va contenido; hay que tener también en cuenta y no perder de vista que es muy importante la opinión que tenga un consumidor acerca del alimento, ya que la presentación de éste juega un papel muy importante en la decisión final de compra.

Los materiales aditivados con tirosol, oxido de zinc y acetato de zinc, en todos los casos, se han obtenido materiales que han perdido la transparencia inicial del material plástico base, como en los casos de los polímeros PE, PP y PLA y, por otro lado, también el grado de dispersión de dichas matrices no ha sido del todo homogénea, ya que generan algunas zonas de acumulación de aglomerados en la matriz plástica.

Adicionalmente, diversos films han sido caracterizados mediante microscopía SEM con el objetivo de poder observar la distribución de los aditivos

en la matriz plástica (resultados no mostrados). Los composites con óxido de zinc mostraron un mayor número de agregados, como consecuencia de su baja compatibilidad con las matrices plásticas. Por el contrario, el tirosol dio lugar a films de mayor homogeneidad y poco agregados.

Se observó que, en el ensayo de colorimetría, la mayoría de los materiales mantienen sus valores de transmisión del color, antes y después de ser sometidos al tratamiento por HHP, es decir su grado de transparencia se mantiene prácticamente inalterado después del tratamiento.

Para el caso de los materiales que han sido aditivados con agentes antimicrobianos, se observa que, en todos los casos, las muestras obtenidas tanto antes como después de someterse al tratamiento de altas presiones hidrostáticas (680 MPa durante 8 minutos), presentan unos valores de porcentaje de transmisión inferiores al que presenta el material base (sin aditivar).

Un factor muy importante en la utilización de materiales plásticos para el envasado de alimentos es la permeabilidad al oxígeno. Aquellos alimentos que se vean afectados por la presencia de oxígeno habrán de envasarse en envases considerados alta barrera y, en la mayoría de los casos en presencia de atmósfera modificada. De no ser así, efectos negativos como la aparición de enranciamiento o mohos se pueden producir, reduciendo, de esta manera considerablemente la vida útil del alimento.

El estudio de permeabilidad al oxígeno se ha realizado según la norma de ensayo ISO 15105-1:2007. Plásticos. Películas y láminas. Determinación de la velocidad de transmisión de gas. El valor en que se expresan los resultados es OTR (oxygen transmission rate). Debido a los datos encontrados en las pruebas de microscopía realizados a los materiales PE, PP y PLA aditivados con tirosol, óxido de zinc y acetato de zinc, en la que se aprecian aglomeraciones en los

materiales obtenidos y, tras realizar pruebas preliminares de permeabilidad al oxígeno, se descartó la realización de ensayos de permeabilidad al oxígeno para dichas muestras, debido a que presentan valores muy elevados de permeabilidad, hecho que es limitante para su uso con la mayoría de alimentos.

Los resultados de permeabilidad al oxígeno obtenidos para el resto de materiales tras el tratamiento por altas presiones arrojaron valores dispares. Por lo general, la permeabilidad aumenta tras el tratamiento bajo unas condiciones de 680 MPa durante 8 minutos, pero en casi todos los casos dicho aumento es pequeño, salvo en los casos del PVC-AL en que se produce un aumento considerable, inestable y progresivo y en el del PLA en que, al contrario de lo que se pudiese esperar el valor de la permeabilidad disminuye, hecho que se puede deber a que se trata de un biopolímero y que, al ser sometido a tan elevadas presiones, se reducen o cierran los huecos entre sus moléculas.

Hay dos aspectos importantes de las propiedades de barrera de los productos tratados con alta presión: el comportamiento del material de envasado con respecto a los cambios en las propiedades de barrera, y las exigencias del material de envasado para proteger la calidad de los alimentos tratados con alta presión. Por lo tanto, algunos autores han evaluado el efecto de diferentes condiciones de procesamiento por altas presiones sobre las propiedades de barrera al oxígeno, vapor de agua y luz de diferentes envases flexibles. Los tratamientos por altas presiones a 10 °C y 20 °C no afectaron significativamente la permeabilidad de los materiales en los estudios realizados por Le-Bail et al. (2006) a presiones de 200 a 600 MPa y por Lambert et al. (2000) a presiones entre 200 y 550 MPa. Sin embargo, en otros casos se encontró una pérdida de las propiedades de barrera debido a la descompresión de las moléculas de polímero provocada por el tratamiento (Mangaroni et al., 2019). El efecto inverso también se puede observar en algunos estudios, es decir, el tratamiento por altas presiones provocó que las moléculas se compactaran,

mejorando así las propiedades de barrera del material de envasado (Mangaroni et al., 2019). Las posibles modificaciones que pueden provocar los tratamientos por altas presiones en los materiales de envasado deben evaluarse cuidadosamente, combinando las propiedades de barrera del material, las características del producto a envasar y su vida útil. Porque, dependiendo del producto y la vida útil prevista, los cambios en las propiedades de barrera pueden no tener ningún impacto en la práctica (Mangaroni et al., 2019).

De los resultados obtenidos en los espectros IR de cada uno de los materiales ensayados, obtenemos que no hay prácticamente ninguna variación en los espectros obtenidos de todos los materiales plásticos antes y después de ser sometidos al tratamiento de altas presiones hidrostáticas bajo unas condiciones de 680 MPa durante 8 minutos, por lo que no se altera la estructura química molecular de los materiales, hecho que quiere decir que no existe degradación del compuesto, por lo que la macromolécula no se está descomponiendo en otras de tamaño menor que si pueden entrañar daño de la salud humana.

En cuanto a los resultados de resistencia a la tracción, tras el tratamiento por alta presión aplicado se suelen obtener, por lo general, valores que muestran una disminución en la carga soportada hasta la rotura del material y pérdida de la elasticidad, salvo en los casos del PE-PET en el que se produce disminución de la carga soportada y aumento del alargamiento originado por la tracción en el material, PVC-AL y PLA en el que aumentan ligeramente todos los parámetros. En estudios previos se ha descrito que los tratamientos por altas presiones pueden conducir a modificaciones en las propiedades mecánicas de los envases, como la deslaminación, que dependerá de las características del material utilizado, así como de las condiciones del proceso empleadas (Mangaroni et al., 2019). Los cambios en las propiedades mecánicas pueden afectar también a la integridad del envase, las propiedades de barrera y la resistencia mecánica. Además, también puede afectar a la resistencia tras el termosellado, lo que

depende en gran medida de las propiedades de la capa interna del material de envasado y es fundamental para mantener la integridad del envase y preservar la calidad del producto envasado.

De acuerdo con los resultados obtenidos en este estudio, en todos los materiales sin aditivar se mantiene o aumenta ligeramente la migración de sustancias volátiles tras el tratamiento por altas presiones ensayado, pero en todos ellos se obtienen valores muy bajos que quedan muy lejos de los límites legales establecidos, por lo que no entraña ningún peligro para la salud humana, y, por tanto, se pueden utilizar con total tranquilidad en la industria alimentaria. No ocurre lo mismo para los materiales aditivados, en los que los valores de migración en ciertos simulantes alimentarios sobrepasan los límites de migración establecidos, de 10 mg/dm² (Reglamento Europeo UE 10/2011).

La migración es uno de los aspectos más importantes a tener en cuenta a la hora de someter materiales de envasado a tratamientos por altas presiones. Las sustancias que migran del envase a los productos pueden afectar la calidad sensorial y el nivel de toxicidad del producto envasado. Específicamente, los alimentos y los envases interactúan a través de mecanismos de transferencia de masa como la permeación, la sorción y la migración (Caner et al., 2004; Mangaroni et al., 2019).

Entre estas sustancias se encuentran las de bajo peso molecular, disolventes orgánicos, plastificantes, antioxidantes, monómeros, entre otros del material de envasado de los alimentos. Además, estas sustancias pueden potencialmente generar algunos subproductos a través de reacciones de degradación. Por lo tanto, esta migración debe controlarse, ya que las sustancias pueden ser tóxicas para los humanos y el medio ambiente (Ayvaz et al., 2016). Valorar la conformidad de un envase en contacto con alimentos es de suma importancia, pues el envase debe garantizar la seguridad, calidad y conformidad del producto contenido en el mismo, evitando así ser una fuente de contaminación, ya sea de

naturaleza física, química o biológica. La contaminación química de las sustancias presentes en los materiales de envasado está relacionada con la composición de estos materiales, y se debe estudiar su grado de toxicidad alimentaria, riesgo y potencial de migración (Padula et al., 2017). La migración total está determinada por la cuantificación total de las sustancias que migran a los simulantes alimentarios en contacto con el envase después de la exposición durante un período de tiempo. Los materiales plásticos que entran en contacto con los alimentos no deben transferir sustancias a los alimentos en niveles superiores a los valores establecidos por la ley con respecto a los límites generales de migración.

Los resultados obtenidos en otros estudios previos sobre materiales de envasado no aditivados concuerdan en gran medida con los obtenidos en el presente estudio. Así, por ejemplo, en el trabajo realizado por Largeteau et al. (2010), la migración total de materiales laminados PA/LDPE y PA/LDPE coextruidos procesados a 400 y 500 MPa, 20 °C / 15 min en diferentes simulantes, los valores de migración no se vieron modificados después del procesamiento, lo que demuestra que estos materiales son adecuados para su uso en contacto con alimentos sujetos a las condiciones de dicho estudio.

En otro estudio, Lambert et al. (2000) analizaron seis envases multicapa compuestos de PA/MDPE, PA/LDPE, PET/PVdC/LDPE, PA/ Surlyn® (ionómero de Zn) y PA-PP/LDPE con los siguientes simulantes: agua destilada, etanol al 15%, ácido acético y aceite de oliva al 3%. Las muestras se procesaron a 200, 350 y 500 MPa, 20 °C / 30 min. Después del procesamiento, los envases estuvieron en contacto con los simulantes durante 10 días a 40 °C y se evaluaron con respecto al potencial de migración total en comparación con envases no procesados. Todos los valores de migración total para cada envase procesado con los cuatro simulantes fueron inferiores a 10 mg/dm$^2$. Los valores permanecieron iguales antes y después del tratamiento (500 MPa, 20 °C, 30 min). Estos resultados

indican que los materiales de envasado estudiados no se vieron afectados por el procesamiento a alta presión en relación con la migración total, y pueden utilizarse para el procesamiento de alimentos a alta presión.

Por otra parte, Dobiáš et al. (2004) ensayaron diferentes materiales de envasado LDPE y LLDPE, PP, BOPP, Surlyn®1605 (copolímero de etileno y ácido metacrílico), PA/LDPE, LDPE/PA/EVOH/LDPE, PET/LDPE/EVOH/LDPE y LDPE/PA/LDPE procesados a 600 MPa, 23 ° C durante 60 min. Las muestras se mantuvieron en contacto con cuatro simulantes alimentarios (etanol al 95% durante 10 días a 40 °C, isooctano durante 2 días a 20 °C, agua durante 60 min a 11 ° C y aceite de oliva) y se cuantificaron con respecto a la migración total. Los niveles de migración total de las películas en contacto con etanol e isooctano fueron significativamente más altos para la mayoría de las muestras. Sin embargo, ningún material superó el límite de 10 mg/dm$^2$, y el valor más alto fue de 7,3 mg/dm$^2$ para la película de LDPE.

El efecto del procesamiento a alta presión a 400 MPa / 20 y 60 ° C / 30 min sobre la migración total en agua destilada y aceite de oliva de cuatro materiales de envasado (LDPE/EVOH/LDPE, PETmet/LDPE, PET/LDPE y PPSiOx ) fue evaluado por Galotto et al. (2010). Después del procesamiento, los envases permanecieron en contacto con el simulante alimentario durante 15 días a 23 ± 2°C. La migración total de todos los envases en contacto con el simulante acuoso fue <10 mg/dm$^2$. Sin embargo, en comparación con las películas no procesadas, la migración total fue significativamente menor que la de las muestras después de la aplicación de alta presión. Los autores atribuyeron estos resultados al hecho de que el procesamiento por altas presiones provoca una mayor compactación de la estructura del polímero y, en consecuencia, un mayor grado de cristalinidad. Este fenómeno provoca una reducción en los niveles de migración, ya que las estructuras más organizadas limitan el movimiento de compuestos con potencial de migración. Sin embargo, cuando estos envases estuvieron en

contacto con el aceite de oliva, la migración total de los envases después de la aplicación de alta presión fue significativamente mayor que en el control, debido a que el aceite de oliva se absorbe y actúa como plastificante, lo que lleva a la deslaminación y la formación de agujeros y grietas, lo que permite que los compuestos de bajo peso molecular se difundan a través del polímero. En el caso de que el material estuviese compuesto solo por LDPE, cabría esperar una mayor interacción entre el polímero y el aceite de oliva, y por tanto una mayor migración.

En otro trabajo (Padula et al., 2016) estudiaron la migración total específica (ε-caprolactama y acetato de vinilo) en un material a base de poliamida de alta barrera sometido a condiciones de alta presión de 600 MPa durante 2 minutos a 7 ° C utilizando como simulantes alimentarios etanol y aceite de oliva al 10% y al 95%. Para la migración total de los materiales en contacto con simulantes al 10% y 95% de etanol, los resultados estuvieron por debajo del límite de cuantificación del método (5,0 mg/kg), con excepción del material en contacto con etanol al 95%, donde la migración total fue de 10,2 mg/kg después del proceso y del almacenamiento durante 10 días a 40°C. En relación al acetato de vinilo, los valores estuvieron por debajo de los límites de cuantificación del método (2,5 mg/kg), independientemente del simulante. Para la ε-caprolactama, el tratamiento por altas presiones aumentó la migración de la ε-caprolactama en contacto con el simulante graso en comparación con la muestra sin procesar. Según Guillard et al. (2010) y Ayvaz et al. (2016), durante la compresión a alta presión, la matriz polimérica pierde su capacidad para liberar componentes del envase debido a la reducción del volumen libre. A medida que se libera la presión, el polímero recupera rápidamente sus dimensiones originales y, por lo tanto, los procesos de migración continúan como se esperaba a la presión atmosférica normal. Por lo tanto, los valores de migración pueden ser

estadísticamente iguales a las muestras de envases que no se sometieron a un procesamiento a alta presión.

Los recubrimientos activados han atraído un elevado grado de atención para la conservación de productos alimenticios refrigerados listos para comer (RTE), como barreras frente a las bacterias patógenas y alterantes de los alimentos. Los resultados del presente estudio indicaron que el tipo de antimicrobiano y la forma en que se aplicó sobre el recubrimiento tuvo una fuerte influencia en su actividad antimicrobiana. El óxido de zinc, el acetato de zinc y el sorbato de potasio pueden incorporarse en películas plásticas en el proceso de extrusión, ya que soportan la temperatura (de alrededor de 185ºC) requerida para la fusión de materiales plásticos. Además, se han incorporado partículas de ZnO en varios polímeros diferentes utilizados en el envasado de alimentos, incluido el polietileno de baja densidad (LDPE) (Emamifar et al., 2012; Droval et al., 2008). Sin embargo, en nuestros experimentos, la incorporación de estos antimicrobianos al LDPE ofreció malos resultados y una baja actividad antimicrobiana. Esto podría deberse posiblemente a una difusión muy lenta de los antimicrobianos en el sustrato donde crecen las bacterias. Un estudio reciente indicó que el principal problema a resolver al agregar nano/micropartículas de ZnO a una matriz polimérica parece, por tanto, relacionado con la formación de aglomerados debido a las fuertes interacciones intermoleculares entre las partículas de ZnO junto con su alta área superficial (Silvestre et al., 2016). De hecho, en nuestros experimentos realizados empleando un sistema alimentario modelo, el LDPE activado con óxido de zinc solo indujo un pequeño retraso en el crecimiento de *L. innocua* (empleada como sustituto de *L. monocytogenes*) en los filetes de dorada envasados al vacío. El control de *Listeria* en el pescado fresco es importante para evitar la contaminación cruzada de los alimentos y también para prevenir la transmisión del patógeno a través del consumo de alimentos marinos crudos. Por el contrario, las diferentes combinaciones de tirosol y ácido p-hidroxibenzoico

aplicadas sobre la superficie del LDPE mostraron una fuerte actividad antimicrobiana contra bacterias Gram positivas y Gram negativas, incluidos patógenos transmitidos por los alimentos, bacterias toxicogénicas y bacterias alterantes. Estos resultados son de interés práctico ya que el tirosol es abundante en productos naturales tales como subproductos de la industria del aceite de oliva y también es un compuesto barato en comparación con otros antimicrobianos fenólicos.

Atendiendo a los resultados de las pruebas preliminares llevadas a cabo con cepas bacterianas en placas de TSA, se seleccionaron películas de LDPE activadas en la superficie con tirosol y tirosol más ácido p-hidroxibenzoico para su posterior estudio, eligiendo dos alimentos marinos RTE ahumados como modelos. Se eligió el salmón ahumado porque es un producto de pescado RTE que se vende comúnmente en envases al vacío. Además, si el salmón ahumado no se procesa y manipula correctamente, puede estar contaminado con *Listeria monocytogenes* (Rorvik et al., 2000). Una encuesta reciente de la UE sobre la prevalencia de *L. monocytogenes* en ciertos alimentos LPC encontró una prevalencia en el pescado ahumado del 10,4% (European Food Safety Authority, 2013). Los productos del mar ahumados también pueden transportar otros patógenos transmitidos por los alimentos. Por ejemplo, determinados brotes infecciosos de *Salmonella* se han relacionado con el consumo de salmón ahumado (Friesema et al., 2014; Friesema et al., 2012). Por lo tanto, también se incluyó un cóctel de cepas de *S. enterica* en los ensayos en alimentos. Los resultados del presente estudio sugirieron que el LDPE activado con tirosol más ácido p-hidroxibenzoico podría reducir significativamente los recuentos viables de *L. monocytogenes* y *S. enterica* durante el almacenamiento bajo refrigeración tanto en salmón ahumado como en atún ahumado envasado al vacío. Además, las concentraciones de inóculos utilizadas en el presente estudio (3,1 a 3,8 log10 UFC/g) superan los niveles esperados de contaminación cruzada durante el

procesamiento (que pueden oscilar entre 1 y 2 log10 UFC/g) (European Food Safety Authority, 2013). También es importante señalar que los efectos antimicrobianos se obtuvieron empleando cócteles de cepas. Esto es relevante cuando se analizan sustancias antimicrobianas en alimentos, ya que pueden existir diferencias en la sensibilidad a las sustancias antimicrobianas a nivel de cepa.

También vale la pena señalar los fuertes efectos antibacterianos que muestra el LDPE activado con todas las combinaciones de tirosol más ácido p-hidroxibenzoico contra las pseudomonas. Esto es importante ya que la vida útil de los productos del mar puede acortarse considerablemente debido a las bacterias alterantes. Se han encontrado pseudomonas en productos de salmón envasados al vacío y en atmósfera modificada (Churchill et al., 2016; Macé et al., 2012; Milne et al., 2014). En condiciones de almacenamiento aeróbico refrigerado, *Pseudomonas* y géneros relacionados como *Shewanella* son los organismos alterantes más comunes (Milne et al., 2014). La fuerte actividad antimicrobiana frente a *Pseudomonas* mostrada por las películas activadas con combinaciones de tirosol y ácido p-hidroxibenzoico fomenta más estudios sobre su posible aplicación como barrera frente a esta bacteria alterante en productos alimenticios refrigerados.

# *6. CONCLUSIONES*

# 6. CONCLUSIONES

Del análisis de los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación, se han deducido las siguientes conclusiones:

- El tratamiento por altas presiones ensayado no incrementa o solo incrementa ligeramente la migración en los materiales de envasado sin aditivar estudiados. En cambio, para los materiales aditivados, los valores de migración en ciertos simulantes alimentarios sobrepasan los límites de migración establecidos.

- Los resultados de espectroscopía infrarroja indican que el tratamiento por altas presiones aplicado no altera la estructura química molecular de los materiales estudiados.

- El tratamiento por altas presiones aplicado no provoca cambios en la transmisión de la luz en los materiales sin aditivar, mientras que los materiales aditivados presentan porcentajes de transmisión inferiores.

- La permeabilidad al oxígeno solo aumenta ligeramente tras el tratamiento por altas presiones para la mayoría de los materiales, salvo para el PVC-AL, en que se produce un aumento considerable, inestable y progresivo y el PLA, en que el valor de permeabilidad disminuye.

- En cuanto a los resultados de resistencia a la tracción, la mayoría de las muestras tratadas por altas presione muestran disminución en la carga soportada hasta la rotura del material y pérdida de la elasticidad, salvo en los casos del PE-PET en el que disminuye la carga soportada y aumenta el alargamiento por la tracción, y los materiales PVC-AL y PLA en el que aumentan ligeramente todos los parámetros.

- De los resultados del estudio microbiológico llevado a cabo, destacan el potencial de las películas plásticas activadas en superficie con tirosol en el control de patógenos y bacterias alterantes en alimentos marinos.

Por todo ello, se puede concluir que el método de conservación por altas presiones hidrostáticas realizado bajo unas condiciones de 680 MPa durante 8 minutos no afecta de manera considerable y relevante sobre los materiales plásticos partícipes en los envases alimentarios, por lo que, en su mayoría son aptos para ser utilizados para tal fin.

# *7. BIBLIOGRAFÍA*

# 7. BIBLIOGRAFÍA

Durante el desarrollo de este trabajo ha sido necesario consultar los siguientes artículos científicos y libros especializados que se referencian a continuación:

Ahmed, Ali M., Nancy S. Rabii, Aboubaker M. Garbaj, and Said K. Abolghait. 2014. "Antibacterial Effect of Olive (Olea Europaea L.) Leaves Extract in Raw Peeled Undeveined Shrimp (Penaeus Semisulcatus)." International Journal of Veterinary Science and Medicine 2(1): 53–56. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijvsm.2014.04.002.

Ahmed, Jasim, Mehrajfatema Mulla, and Yasir Ali Arfat. 2017. "Application of High-Pressure Processing and Polylactide/Cinnamon Oil Packaging on Chicken Sample for Inactivation and Inhibition of Listeria Monocytogenes and Salmonella Typhimurium, and Post-Processing Film Properties." Food Control. http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2017.02.023.

Ainbinder, S. B., M. G. Laka, and I. Yu Maiors. 1965. "Effect of Hydrostatic Pressure on Mechanical Properties of Plastics." Polymer Mechanics 1(1): 50–55.

Amaro-Blanco, G., J. Delgado-Adámez, M. J. Martín, and R. Ramírez. 2018. "Active Packaging Using an Olive Leaf Extract and High Pressure Processing for the Preservation of Sliced Dry-Cured Shoulders from Iberian Pigs." Innovative Food Science and Emerging Technologies 45: 1–9. http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2017.09.017.

Amiot, M.J.; Fleuriet, A.; Macheix, J.J. 1996. "Importance and Evolution of Phenolic Compounds in Olive during Growth and Maturation." J. Agric. Food Chem. 34(5): 823–26.

Appendini, P., Hotchkiss, J.H. 2002. "Review of Antimicrobial Food Packaging." Innovative Food Science and Emerging Technologies 3: 56–59.

Atuonwu, James C, and Savvas A Tassou. 2018. “Model-Based Energy Performance Analysis of High Pressure Processing Systems.” Innovative Food Science and Emerging Technologies 47: 214–24.

Authority, European Food Safety. 2013. 11 Analysis of the Baseline Survey on the Prevalence of Listeria Monocytogenes in Certain Ready-to-Eat Foods in the EU , 2010-2011 Part A : Listeria Monocytogenes Prevalence Estimates 1.

Ayvaz, Huseyin et al. 2012. “Influence of Selected Packaging Materials on Some Quality Aspects of Pressure- Assisted Thermally Processed Carrots during Storage.” LWT - Food Science and Technology 46: 437–47. http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2011.12.004.

De Azeredo, Geíza Alves et al. 2011. “Combined Application of Essential Oils from Origanum Vulgare L. and Rosmarinus Officinalis L. to Inhibit Bacteria and Autochthonous Microflora Associated with Minimally Processed Vegetables.” Food Research International 44(5): 1541–48. http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2011.04.012.

de Azeredo, H.M.C. 2013. “Antimicrobial Nanostructures in Food Packaging.” Trends Food Sci. & Technol. 30: 56–59.

Barba, Francisco J. et al. 2018. “Innovative Technologies for Food Preservation.” Innovative technologies for food preservation 2(3): 25–51.

BARBOSA-CÁNOVAS, G.V., and P Juliano. 2005. “Food Sterilization by Combining High Pressure and Thermal Energy.” : 9–46.

Bello, Edwin Fabian Torres et al. 2014. “High Pressure Treatment in Foods.” Foods 3: 476–90.

Bermudez, Daniela, and Gustavo V Barbosa-Cánovas. 2011. “An Update on High Hydrostatic Pressure , from the Laboratory to Industrial Applications.” Food Engineering Reviews 3: 44–61.

Blanco Fuentes, C.A., Gómez Pallares, M., Ronda Balbas, M.F., & Caballero Calvo, P.A. 2006. Técnicas Avanzadas de Procesado y Conservación de

Alimentos.Universidad de Valladolid: Secretariado de Publicaciones e Intercambio Editorial.

Brody, Aaron L., Eugene R. Strupinsky, and Lauri R. Kline. 2001. Active Packaging for Food Applications.

Bull, M. K. et al. 2010. "Packaging under Pressure: Effects of High Pressure, High Temperature Processing on the Barrier Properties of Commonly Available Packaging Materials." Innovative Food Science and Emerging Technologies 11(4): 533–37. http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2010.05.002.

Burt, Sara. 2004. "Essential Oils: Their Antibacterial Properties and Potential Applications in Foods - A Review." International Journal of Food Microbiology 94(3): 223–53.

Caner, By C, R J Hernandez, M Pascall, and V M Balasubramaniam. 2004. "The Effect of High-Pressure Food Processing on the Sorption Behaviour of Selected Packaging Materials and Science." Packaging Technology and Science 17: 139–53.

Caner, Cengiz, and Bruce Harte. 2005. "Effect of High-Pressure Processing on the Migration of Antioxidant Irganox 1076 from Polypropylene Film into a Food Simulant." Journal of the Science of Food and Agriculture 85: 39–46.

Caner, Cengiz, Ruben J. Hernandez, and Bruce R. Harte. 2004. "High-Pressure Processing Effects on the Mechanical, Barrier and Mass Transfer Properties of Food Packaging Flexible Structures: A Critical Review." Packaging Technology and Science 17(1): 23–29.

Charoenprasert, S.; Mitchell, A. 2012. "Factors Influencing Phenolic Compounds in Table Olives (Olea Europaea)." J Agric Food Chem. 60(29): 7081–95.

Cicerale, S., L. J. Lucas, and R. S.J. Keast. 2012. "Antimicrobial, Antioxidant and Anti-Inflammatory Phenolic Activities in Extra Virgin Olive Oil." Current Opinion in Biotechnology 23(2): 129–35. http://dx.doi.org/10.1016/j.copbio.2011.09.006.

Czerwińska, Monika, Anna K. Kiss, and Marek Naruszewicz. 2012. "A Comparison of Antioxidant Activities of Oleuropein and Its Dialdehydic Derivative from Olive Oil, Oleacein." Food Chemistry 131(3): 940–47.

Daryaei, Hossein, and Kathiravan Krishnamurthy. 2018. Reference Module in Food Sciences Packaging for High Pressure Processing. Elsevier. http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.21391-7.

Dermeche, S. et al. 2013. "Olive Mill Wastes: Biochemical Characterizations and Valorization Strategies." Process Biochemistry 48(10): 1532–52. http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2013.07.010.

Díez-Pascual, Ana M., and Angel L. Díez-Vicente. 2014. "Poly(3-Hydroxybutyrate)/ZnO Bionanocomposites with Improved Mechanical, Barrier and Antibacterial Properties." International Journal of Molecular Sciences 15(6): 10950–73.

Dobiáš, Jaroslav, Michal Voldřich, Miroslav Marek, and Kamila Chudáčková. 2004. "Changes of Properties of Polymer Packaging Films during High Pressure Treatment." Journal of Food Engineering 61(4): 545–49.

Droval, Guillaume et al. 2008. "Antimicrobial Activity of Nanocomposites : Poly ( Amide ) 6 and Low Density Poly ( Ethylene ) Filled with Zinc Oxide." e-Polymers (128).

Elamin, Wael M. et al. 2015. "High Pressure Processing Technology and Equipment Evolution: A Review." Journal of Engineering Science and Technology Review 8 7(5): 75–83.

Emamifar, Aryou, Mahdi Kadivar, Mohammad Shahedi, and Sabihe Solimanian-Zad. 2012. "Effect of Nanocomposite Packaging Containing Ag and ZnO on Reducing Pasteurization Temperature of Orange Juice." Journal of Food Processing and Preservation 36(2): 104–12.

Erdohan, Zekiye Özge, Belgizar Çam, and Kamile Nazan Turhan. 2013. "Characterization of Antimicrobial Polylactic Acid Based Films." Journal of Food Engineering 119(2): 308–15.

Farkas, Daniel F. 2016. “A Short History of Research and Development Efforts Leading to the Commercialization of High-Pressure Processing of Food.” Food Engineering Series: 19–36.

Fernández-Mar, M. I. et al. 2012. “Bioactive Compounds in Wine: Resveratrol, Hydroxytyrosol and Melatonin: A Review.” Food Chemistry 130(4): 797–813.

Fiedot, Marta et al. 2014. “Polymer-Surfactant Interactions and Their Influence on Zinc Oxide Nanoparticles Morphology.” Manufacturing Nanostructures (June 2015): 108–28.

Fradin, J.F., A. Le Bail, P. D. Sanz, and A.D. Molina-Garcia. 1998. “Behaviour of Packaging Materials during High Pressure Thawing.” Food Science and Technology Research 6: 419–24.

Fraldi, Massimiliano et al. 2014. “Delamination Onset and Design Criteria of Multilayer Fl Exible Packaging under High Pressure Treatments.” Innovative Food Science and Emerging Technologies 23: 39–53. http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2014.02.016.

de Fuentes, M, C Bosch, and F Sánchez. 2008. “Aplicación de La Espectroscopia Del Infrarrojo Medio En Química Analítica de Procesos.” Bol. Soc. Quím. Méx. 2(3): 93–103.

Galotto, Maria Jose et al. 2008. “Mechanical and Thermal Behaviour of Flexible Food Packaging Polymeric Films Materials under High Pressure / Temperature Treatments Food Packaging Polymeric Films Materials under High Pressure / Temperature Treatments.” Packaging Technology and Science 21: 297–308.

García, A.; Brenes, M.; García, P.; Romero, C.; Garrido, A. 2003. “Phenolic Content of Commercial Olive Oils.” Eur. Food Res. Technol. 216(6): 520–25.

Gavara, R, and Food Science. 1996. “Alternative High Barrier Polymers for Food Packaging.” Food Science and Technology International 2: 281–91.

Gonçalves, Sheyla Moreira et al. 2020. “Effects of High Hydrostatic Pressure Processing on Structure and Functional Properties of Biodegradable Film.” Heliyon 6(10).

Govaris, Alexander, Evropi Botsoglou, Daniil Sergelidis, and Pashalina S. Chatzopoulou. 2011. "Antibacterial Activity of Oregano and Thyme Essential Oils against Listeria Monocytogenes and Escherichia Coli O157:H7 in Feta Cheese Packaged under Modified Atmosphere." LWT - Food Science and Technology 44(4): 1240–44. http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2010.09.022.

Hayes, J. E. et al. 2010. "Effect of Lutein, Sesamol, Ellagic Acid and Olive Leaf Extract on the Quality and Shelf-Life Stability of Packaged Raw Minced Beef Patties." Meat Science 84(4): 613–20. http://dx.doi.org/10.1016/j.meatsci.2009.10.020.

Herrero, Miguel et al. 2011. "New Possibilities for the Valorization of Olive Oil By-Products." Journal of Chromatography A 1218(42): 7511–20.

Heshmati, Maryam Khakbaz et al. 2013. "Impact of Zataria Multiflora Essential Oil, Nisin, Potassium Sorbate and LDPE Packaging Containing Nano-ZnO on Shelf Life of Caviar." Food Science and Technology Research 19(5): 749–58.

Holley, Richard A., and Dhaval Patel. 2005. "Improvement in Shelf-Life and Safety of Perishable Foods by Plant Essential Oils and Smoke Antimicrobials." Food Microbiology 22(4): 273–92.

Huang, Hsiao-wen et al. 2017. "Current Status and Future Trends of High-Pressure Processing in Food Industry." Food Control 72(12): 2016–18.

Hwang, Cheng-an. 2007. "Effect of Salt , Smoke Compound , and Storage Temperature on the Growth of Listeria Monocytogenes in Simulated Smoked Salmon." Journal of Food Protection 70(10): 2321–28.

I.J.P., Largeteau, and A. Coulet3 G. Demazeau1 Angulo. 2010. "Evaluation of Films for Packaging Applications in High Pressure Processing." Journal of Physics: Conference Series 215: 012172.

De Jarlais, George. 2013. "Regulatory Status Update." ACE 2013 - 2013 AWWA Annual Conference and Exposition.

Khoufi, Sonia, Manel Hamza, and Sami Sayadi. 2011. "Enzymatic Hydrolysis of Olive

Wastewater for Hydroxytyrosol Enrichment." Bioresource Technology 102(19): 9050–58. http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.048.

Koutchma, Tatiana. 2014a. "Conclusions." Adapting High Hydrostatic Pressure for Food Processing Operations: 63–64.

Koutchma, Tatiana. 2014b. "Emerged HPP Commercial Applications." Adapting High Hydrostatic Pressure for Food Processing Operations: 29–34.

Koutchma, Tatiana. 2014c. "Emerging Applications." Adapting High Hydrostatic Pressure for Food Processing Operations (1998): 35–39.

Koutchma, Tatiana. 2014d. "Front-Matter." Adapting High Hydrostatic Pressure for Food Processing Operations: i–iii.

Koutchma, Tatiana. 2014e. "Fundamentals of HPP Technology." Adapting High Hydrostatic Pressure for Food Processing Operations: 5–10.

Koutchma, Tatiana. 2014f. "HPP Commercial and Pilot Equipment." Adapting High Hydrostatic Pressure for Food Processing Operations: 41–56.

Koutchma, Tatiana. 2014g. "HPP Cycles." Adapting High Hydrostatic Pressure for Food Processing Operations: 15–22.

Koutchma, Tatiana. 2014h. "HPP Microbial Effects in Foods." Adapting High Hydrostatic Pressure for Food Processing Operations: 23–28.

Koutchma, Tatiana. 2014i. "In-Container HPP Principle." Adapting High Hydrostatic Pressure for Food Processing Operations: 11–14.

Koutchma, Tatiana. 2014j. "Introduction." Adapting High Hydrostatic Pressure for Food Processing Operations: 1–3.

Kubel, J, H Ludwigt, H Marx, and S Tauscher. 1996. "Diffusion of Aroma Compounds into Packaging Films under High Pressure." Packaging Technology and Science 9(January): 143–52.

Kumar, P. 2012. “Packaging Materials for Non-Thermal Processing of Food and Beverages.” Emerging Food Packaging Technologies.: 323–34.

Lalas, Stavros et al. 2011. “Enrichment of Table Olives with Polyphenols Extracted from Olive Leaves.” Food Chemistry 127(4): 1521–25. http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.02.009.

Lambert, Y. et al. 2000. “Packaging for High-Pressure Treatments in the Food Industry.” Packaging Technology and Science 13(2): 63–71.

Le-Bail, A., N. Hamadami, and S. Bahuaud. 2006. “Effect of High-Pressure Processing on the Mechanical and Barrier Properties of Selected Packagings. Packaging.” Technology and Science 19(4): 237–43.

Leadley, Craig, Gary Tucker, and Peter Fryer. 2008. “A Comparative Study of High Pressure Sterilisation and Conventional Thermal Sterilisation : Quality Effects in Green Beans.” Innovative Food Science and Emerging Technologies 9: 70–79.

Leandro, Thales et al. 2015. “Natural Antimicrobials as Additional Hurdles to Preservation of Foods by High Pressure Processing.” Trends in Food Science & Technology. http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2015.05.007.

Lee, Ok Hwan et al. 2009. “Assessment of Phenolics-Enriched Extract and Fractions of Olive Leaves and Their Antioxidant Activities.” Bioresource Technology 100(23): 6107–13. http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.059.

Lee, Ok Hwan, and Boo Yong Lee. 2010. “Antioxidant and Antimicrobial Activities of Individual and Combined Phenolics in Olea Europaea Leaf Extract.” Bioresource Technology 101(10): 3751–54. http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.052.

Li, Ting et al. 2021. “Effect of High Pressure Processing on the Preparation and Characteristic Changes of Biopolymer-Based Films in Food Packaging Applications.” Food Engineering Reviews 13(3): 454–64.

Lian, Zixuan, Yifeng Zhang, and Yanyun Zhao. 2016. “Nano-TiO2 Particles and High Hydrostatic Pressure Treatment for Improving Functionality of Polyvinyl Alcohol and Chitosan Composite Films and Nano-TiO2 Migration from Film Matrix in

Food Simulants." Innovative Food Science and Emerging Technologies 33: 145–53. http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2015.10.008.

López-Rubio, Amparo et al. 2005. "Effect of High Pressure Treatments on the Properties of EVOH-Based Food Packaging Materials." Innovative Food Science and Emerging Technologies 6(1): 51–58.

Ložiene, Kristina, Petras R. Venskutonis, Aušra Šipailiene, and Juozas Labokas. 2007. "Radical Scavenging and Antibacterial Properties of the Extracts from Different Thymus Pulegioides L. Chemotypes." Food Chemistry 103(2): 546–59.

Lu, Fei, Yi Cheng Ding, Xing Qian Ye, and Yu Ting Ding. 2011. "Antibacterial Effect of Cinnamon Oil Combined with Thyme or Clove Oil." Agricultural Sciences in China 10(9): 1482–87. http://dx.doi.org/10.1016/S1671-2927(11)60142-9.

Lü, Fei, Xingqian Ye, and Donghong Liu. 2009. "Review of Antimicrobial Food Packaging." Nongye Jixie Xuebao/Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery 40(6): 138–42.

Macé, Sabrina et al. 2012. "Characterisation of the Spoilage Microbiota in Raw Salmon ( Salmo Salar ) Steaks Stored under Vacuum or Modi Fi Ed Atmosphere Packaging Combining Conventional Methods and PCR e TTGE." Food Microbiology 30(1): 164–72. http://dx.doi.org/10.1016/j.fm.2011.10.013.

Marangoni Júnior, Luís, Marcelo Cristianini, Marisa Padula, and Carlos Alberto Rodrigues Anjos. 2019. "Effect of High-Pressure Processing on Characteristics of Flexible Packaging for Foods and Beverages." Food Research International 119(August 2018): 920–30. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.10.078.

Marangoni, Luís et al. 2020. "Effect of High-Pressure Processing on the Migration of ε -Caprolactam from Multilayer Polyamide Packaging in Contact with Food Simulants ˆ." Food Packaging and Shelf Life 26(100576).

Marcos, Begonya et al. 2014. "Development of Biodegradable Films with Antioxidant Properties Based on Polyesters Containing α-Tocopherol and Olive Leaf Extract for Food Packaging Applications." Food Packaging and Shelf Life 1(2): 140–50.

Martínez-Monteagudo, Sergio I., and Kaavya Rathnakumar. 2021. "High-Pressure Processing: Fundamentals, Misconceptions, and Advances." Innovative Food Processing Technologies: 19–38.

Matser, Ariette M, Bregje Krebbers, Robert W Van Den Berg, and Paul V Bartels. 2004. "Advantages of High Pressure Sterilisation on Quality of Food Products." Trends in Food Science & Technology 15: 79–85.

Mauricio-Iglesias, M et al. 2010. "Effect of High-Pressure / Temperature ( HP / T ) Treatments of in-Package Food on Additive Migration from Conventional and Bio-Sourced Materials." Food Additives and Contaminants 27(1): 118–27.

Mears, D. R., K. D. Pae, and J. A. Sauer. 1969. "Effects of Hydrostatic Pressure on the Mechanical Behavior of Polyethylene and Polypropylene." Journal of Applied Physics 40(11): 4229–37.

Mensitieri, G., G. Scherillo, and S. Iannace. 2013. "Flexible Packaging Structures for High Pressure Treatments." Innovative Food Science and Emerging Technologies 17: 12–21. http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2012.10.007.

Milne, David, and Shane M Powell. 2014. "Limited Microbial Growth in Atlantic Salmon Packed in a Modi Fi Ed Atmosphere." Food Control 42: 29–33. http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2014.01.035.

Morris, By Caroline, Aaron L Brody, and Louise Wicker. 2007. "Non-Thermal Food Processing / Preservation Technologies : A Review with Packaging Implications." Packaging Technology and Science 20: 275–86.

Niaounakis, Michael. 2020. "Separation/Sorting and Volume Reduction." In Recycling of Flexible Plastic Packaging, , 163–209.

Norton, Tomás, and Da-wen Sun. 2008. "Recent Advances in the Use of High Pressure as an Effective Processing Technique in the Food Industry." Food Bioprocess Technologies 1: 2–34.

Ozen, Banu F., and John D. Floros. 2001. "Effects of Emerging Food Processing

Techniques on the Packaging Materials." Trends in Food Science and Technology 12(2): 60–67.

P., Zeuthen, and Bogh-Sorensen L. 2003. Food Preservation Techniques.

Padula, M. et al. 2016. "Influence of High Pressure Processing (Hpp) on Packaging Migration Potential." International Symposium on Food Packaging, Barcelona. 6th International Symposium on Food packaging – Scientific Developments supporting Safety and Innovation.

Panea, Begoña et al. 2014. "Effect of Nanocomposite Packaging Containing Different Proportions of ZnO and Ag on Chicken Breast Meat Quality." Journal of Food Engineering 123: 104–12.

Perez-Perez, C.; Regalado-Gonzalez, C.; Rodriguez-Rodriguez, C.A.; Barbosa-Rodriguez, J.R.; Villasenor-Ortega, F. 2006. "Incorporation of Antimicrobial Agents in Food Packaging Films and Coatings." Advances in agricultural and food biotechnology: 193–216.

Pinela, José, and Isabel C.F.R. Ferreira. 2017. "Non-Thermal Physical Technologies to Decontaminate and Extend the Shelf-Life of Fruits and Vegetables: Trends Aiming at Quality and Safety." Critical Reviews in Food Science and Nutrition 57(10): 2095–2111.

Morris, B; Brody. A. "Non-Thermal Physical Technologies to Decontaminate and Extend the Shelf-Life of Fruits and Vegetables: Trends Aiming at Quality and Safety."

Ponce, Alejandra G., Sara I. Roura, Carlos E. del Valle, and María R. Moreira. 2008. "Antimicrobial and Antioxidant Activities of Edible Coatings Enriched with Natural Plant Extracts: In Vitro and in Vivo Studies." Postharvest Biology and Technology 49(2): 294–300.

Pradas Baena, I. y Moreno Rojas, J.M. 2016. "Aplicación de Altas Presiones Hidrostáticas En La Industria Alimentaria. Consejería de Agricultura, Pesca y Desarrollo Rural, Instituto de Investigación y Formación Agraria y Pesquera."

Consejería de Agricultura, Pesca y Desarrollo Rural, Instituto de Investigación y Formación Agraria y Pesquera.: 1–16.

Prakasam, Mythili, and Alain Largeteau. 2017. Food Packaging Flexible Packaging for Nonthermal Decontamination by High Hydrostatic Pressure. Elsevier Inc. http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-804302-8/00011-X.

Rasanayagam, V. et al. 2003. "Compression Heating of Selected Fatty Food Materials during High-Pressure Processing." Journal of Food Science 68(1): 254–59.

Richter, Tobias, Julia Sterr, and Verena Jost. 2014. "High Pressure-Induced Structural Effects in Plastic Packaging." High Pressure Research (December): 37–41.

Rivas-Cañedo, Ana, Estrella Fernández-García, and Manuel Nuñez. 2009. "Volatile Compounds in Fresh Meats Subjected to High Pressure Processing: Effect of the Packaging Material." Meat Science 81(2): 321–28. http://dx.doi.org/10.1016/j.meatsci.2008.08.008.

Rollini, M.; Nielsen, T.; Musatti, A.; Limbo, S.; Piergiovanni, L.; Hernandez Munoz, P.; Gavara, R. 2016. "Antimicrobial Performance of Two Different Packaging Materials on the Microbiological Quality of Fresh Salmon." Coatings 6(1): 6.

Rørvik, Liv Marit. 2000. "Listeria Monocytogenes in the Smoked Salmon Industry." International Journal of Food Microbiology 62: 183–90.

La Rosa, A. D. et al. 2016. "Recycling Treatment of Carbon Fibre/Epoxy Composites: Materials Recovery and Characterization and Environmental Impacts through Life Cycle Assessment." Composites Part B: Engineering 104: 17–25. http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.08.015.

Rounds, Liliana et al. 2013. "Concentration-Dependent Inhibition of Escherichia Coli O157: H7 and Heterocyclic Amines in Heated Ground Beef Patties by Apple and Olive Extracts, Onion Powder and Clove Bud Oil." Meat Science 94(4): 461–67. http://dx.doi.org/10.1016/j.meatsci.2013.03.010.

Sánchez-Vioque, R. et al. 2013. "Polyphenol Composition and Antioxidant and Metal

Chelating Activities of the Solid Residues from the Essential Oil Industry." Industrial Crops and Products 49: 150–59.

Schauwecker, By A et al. 2002. "Influence of High-Pressure Processing on Selected Polymeric Materials and on the Migration of a Pressure-Transmitting Fluid." Packaging Technology and Science 15: 255–62.

Serment-Moreno, Vinicio, and Carole Tonello-Samson. 2020. Present and Future of High Pressure Processing An Introduction to Packaging for Commercial High-Pressure Processing (HPP) Applications. Elsevier Inc. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816405-1.00017-0.

Silvestre, Clara, Donatella Duraccio, Antonella Marra, and Valentina Strongone. 2016. "Development of Antibacterial Composite Films Based on Isotactic Polypropylene and Coated ZnO Particles for Active Food Packaging." Coatings 6(4): 1–14.

Solórzano-Santos, Fortino, and Maria Guadalupe Miranda-Novales. 2012. "Essential Oils from Aromatic Herbs as Antimicrobial Agents." Current Opinion in Biotechnology 23(2): 136–41.

Soni, M. G. et al. 2006. "Safety Assessment of Aqueous Olive Pulp Extract as an Antioxidant or Antimicrobial Agent in Foods." Food and Chemical Toxicology 44(7): 903–15.

Sousa, Anabela et al. 2006. "Phenolics and Antimicrobial Activity of Traditional Stoned Table Olives 'Alcaparra.'" Bioorganic and Medicinal Chemistry 14(24): 8533–38.

De Sousa, Jossana Pereira et al. 2012. "Synergies of Carvacrol and 1,8-Cineole to Inhibit Bacteria Associated with Minimally Processed Vegetables." International Journal of Food Microbiology 154(3): 145–51. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2011.12.026.

Spitzig, W. A., and O. Richmond. 1979. "Effect of Hydrostatic Pressure on the Deformation Behavior of Polyethylene and Polycarbonate in Tension and in Compression." Polymer Engineering & Science 19(16): 1129–39.

Stanojevic, D., L. Comic, O. Stefanovic, and Sl Solujic-Sukdolak. 2009. "Antimicrobial Effects of Sodium Benzoate, Sodium Nitrite and Potassium Sorbate and Their Synergistic Action in Vitro." Bulgarian Journal of Agricultural Science 15(4): 307–11.

Stefanakis, Michalis K. et al. 2013. "Antibacterial Activity of Essential Oils from Plants of the Genus Origanum." Food Control 34(2): 539–46. http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2013.05.024.

Sudjana, Aurelia N. et al. 2009. "Antimicrobial Activity of Commercial Olea Europaea (Olive) Leaf Extract." International Journal of Antimicrobial Agents 33(5): 461–63.

Tajkarimi, M. M., S. A. Ibrahim, and D. O. Cliver. 2010. "Antimicrobial Herb and Spice Compounds in Food." Food Control 21(9): 1199–1218. http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2010.02.003.

Tang, Juming, Shyam S Sablani, Sumeet Dhawan, and Gustavo V Barbosa-ca. 2011. "Oxygen Barrier and Enthalpy of Melting of Multilayer EVOH Films After Pressure-Assisted Thermal Processing and During Storage." Journal of Applied Polymer Science 122: 1538–45.

Tankhiwale, Rasika, and S. K. Bajpai. 2012. "Preparation, Characterization and Antibacterial Applications of ZnO-Nanoparticles Coated Polyethylene Films for Food Packaging." Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 90(1): 16–20. http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.09.031.

Threepopnatkul, Poonsub et al. 2014. "Effect of TiO2 and ZnO on Thin Film Properties of PET/PBS Blend for Food Packaging Applications." Energy Procedia 56(C): 102–11. http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.137.

Torres-pacheco, Irineo. 2006. "Incorporation of Antimicrobial Agents in Food Packaging Films and Coatings." Food biotechnology 661(2): 193–216.

Tuck, Kellie L., and Peter J. Hayball. 2002. "Major Phenolic Compounds in Olive Oil: Metabolism and Health Effects." Journal of Nutritional Biochemistry 13(11): 636–44.

Uccella, Nicola. 2000. “Olive Biophenols: Biomolecular Characterization, Distribution and Phytoalexin Histochemical Localization in the Drupes.” Trends in Food Science and Technology 11(9–10): 315–27.

Upadhyay, Abhinav et al. 2013. “Inactivation of Listeria Monocytogenes on Frankfurters by Plant-Derived Antimicrobials Alone or in Combination with Hydrogen Peroxide.” International Journal of Food Microbiology 163(2–3): 114–18. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2013.01.023.

Valero, M., and E. Francés. 2006. “Synergistic Bactericidal Effect of Carvacrol, Cinnamaldehyde or Thymol and Refrigeration to Inhibit Bacillus Cereus in Carrot Broth.” Food Microbiology 23(1): 68–73.

Vidyasagar, C. C., and Y. Arthoba Naik. 2016. “Surfactant (PEG 400) Effects on Crystallinity of ZnO Nanoparticles.” Arabian Journal of Chemistry 9(4): 507–10. http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.08.002.

Wattanasatcha, Anna, Sirirat Rengpipat, and Supason Wanichwecharungruang. 2012. “Thymol Nanospheres as an Effective Anti-Bacterial Agent.” International Journal of Pharmaceutics 434(1–2): 360–65. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpharm.2012.06.017.

Yang, Zhe, Hongdan Peng, Weizhi Wang, and Tianxi Liu. 2010. “Crystallization Behavior of Poly(ε-Caprolactone)/Layered Double Hydroxide Nanocomposites.” Journal of Applied Polymer Science 116(5): 2658–67.

Ye, Haiqing et al. 2013. “Synergistic Interactions of Cinnamaldehyde in Combination with Carvacrol against Food-Borne Bacteria.” Food Control 34(2): 619–23. http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2013.05.032.

Yoo, By Seungran et al. 2013. “Effect of High Pressure Processing on the Thermal and Mechanical Properties of Polyethylene Films Measured by Dynamical Mechanical and Tensile Analyses.” Packaging Technology and Science.

Zbakh, Hanaa, and Abdelilah El Abbassi. 2012. "Potential Use of Olive Mill Wastewater in the Preparation of Functional Beverages: A Review." Journal of Functional Foods 4(1): 53–65. http://dx.doi.org/10.1016/j.jff.2012.01.002.

Zhao, Wei, and Yali Tang. 2016. "Effects of Lipid, PET/PE and PA/PE with High Pressure Processing." International Journal of Food Properties.

Zheng, Ling et al. 2013. "Antimicrobial Activity of Natural Antimicrobial Substances against Spoilage Bacteria Isolated from Fresh Produce." Food Control 32(2): 665–72. http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2013.01.009.

Zoidou, Evangelia et al. 2014. "Oleuropein as a Bioactive Constituent Added in Milk and Yogurt." Food Chemistry 158: 319–24. http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.02.137.

Por otra parte, para el desarrollo de los ensayos realizados ha sido necesario consultar las siguientes normas y legislación:

- UNE-EN ISO 527-1:1996, Plásticos. Determinación de propiedades en tracción. Parte 1: Principios generales.
- UNE-EN ISO 527-2:1997, Plásticos. Determinación de propiedades en tracción. Parte 2: Condiciones de ensayo de plásticos para moldeo y extrusión.
- UNE-EN ISO 527-3:1996, Plásticos. Determinación de propiedades en tracción. Parte 3: Condiciones de ensayo para películas y hojas.
- UNE-EN ISO 1186-1:2002, Plásticos. Materiales y artículos en contacto con productos alimenticios. Parte 1: Guía para la elección de condiciones y métodos de ensayo para la migración global.
- UNE-EN ISO 1186-2:2002, Plásticos. Materiales y artículos en contacto con productos alimenticios. Parte 2: Métodos de ensayo para la migración global en aceite de oliva por inmersión total.

- UNE-EN ISO 1186-3:2002, Plásticos. Materiales y artículos en contacto con productos alimenticios. Parte 3: Métodos de ensayo para la migración global en simuladores acuosos por inmersión total.
- ISO 15105-1:2007, Plastic. Films and sheeting. Determination of gas transmission rate.
- Reglamento UE 10/2011 sobre materiales plásticos en contacto con alimentos.
- Reglamento (CE) n° 1935/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 27 de octubre de 2004, sobre los materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos.
- Reglamento (CE) n o 2023/2006 de la Comisión, de 22 de diciembre de 2006, sobre buenas prácticas de fabricación de materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos.
- Reglamento (CE) n° 450/2009 sobre materiales y objetos activos e inteligentes destinados a entrar en contacto con alimentos.