

TÍTULO PROYECTO	Desarrollo de un envase activo para garantizar la calidad y seguridad del pollo.
ACRÓNIMO	CHICKENPACK
EXPEDIENTE	IMDEEA/2017/134 CHICKENPACK



### EXTRACTO DEL ENTREGABLE E.2.1:

E2.1. Informe de propiedades técnicas del film activo

## Contenido

1	Objetivo .....	3
2	Procedimiento experimental.....	3
2.1	Obtención de materiales .....	3
2.2	Cuantificación de agentes activos .....	3
2.3	Determinación del gramaje y espesores .....	3
2.4	Ensayos de adhesión.....	3
2.5	Propiedades mecánicas: tracción .....	3
2.6	Propiedades mecánicas: coeficiente de fricción .....	4
2.7	Propiedades ópticas.....	4
2.8	Ensayo de envejecimiento .....	4
3	Resultados .....	4
3.1	Gramaje y espesores.....	4
3.2	Adhesión .....	5
3.3	Mecánicas: tracción .....	5
3.4	Mecánicas: coeficiente de fricción .....	7
3.5	Propiedades ópticas.....	8
3.6	Cuantificación de agente activo.....	10
3.7	Envejecimiento bobinas activas.....	11
4	Conclusiones.....	13

# 1 Objetivo

El objetivo del presente informe es caracterizar las propiedades fisicoquímicas más relevantes considerando su aplicación de los materiales de envase activo multicapa desarrollados.

## 2 Procedimiento experimental

### 2.1 Obtención de materiales

Para la obtención de los materiales de envase activo multicapa incorporando el agente activo es necesario aplicar varios procesos a escala piloto.

En primer lugar, se genera la lámina sustrato (S) para la posterior incorporación de la capa que contiene el agente activo (A). Para ello, en paralelo se mezclan mediante proceso de compounding el material con el agente activo para obtener la granza activa. Por último, esta granza de material activo se vuelve a extrusionar para incorporarla en fundido sobre la lámina sustrato previamente obtenida. Para adhesionar de forma correcta ambas capas se emplea un copolímero de etilenvinilacetato o EVA que se adiciona en fundido en el mismo proceso de extrusión coating.

### 2.2 Cuantificación de agentes activos

La cuantificación del agente activo incorporado tanto a la granza como a la lámina final se realizó mediante dos técnicas, TGA o análisis termogravimétrico y extracción con disolvente del activo y posterior cuantificación mediante cromatografía, utilizando un equipo de cromatografía líquida (HPLC) con sistema de detección UV-visible.

### 2.3 Determinación del gramaje y espesores

Para determinar el gramaje de los materiales de envase se tomó un área de film de 10 cm<sup>2</sup> y se pesó con una precisión de 0,0001 g.

El espesor de los materiales de envase se determinó mediante la medida de diferentes zonas de la lámina con un micrómetro.

### 2.4 Ensayos de adhesión

El procedimiento para la realización del ensayo de adhesión se basó en la norma UNE\_EN\_ISO\_2409\_2013.

### 2.5 Propiedades mecánicas: tracción

Para evaluar las propiedades mecánicas de los films laminados se utilizó un ensayo de tracción, según la norma ISO – 527, utilizando una máquina de ensayos universal.

Cada referencia fue analizada por quintuplicado en ambas direcciones, transversal (DT) y longitudinal (DL). Se analizó la fuerza necesaria para romper el film, que corresponde

con la altura máxima de la curva Fuerza frente Deformación. Los parámetros analizados fueron el módulo de Young (*Young's Modulus*), la deformación en el límite elástico (*Strain at yield*), la tensión en el límite elástico (*Stress at yield*) y la deformación hasta el punto de rotura (*Strain at break*).

## 2.6 Propiedades mecánicas: coeficiente de fricción

Para evaluar el coeficiente de fricción de los films laminados se realizó el ensayo basado en la norma UNE EN ISO 8295 ("Determinación de los coeficientes de fricción"), utilizando una máquina de ensayos universal.

A partir del ensayo se determinaron tanto el coeficiente de fricción estático como el dinámico de todas las posibles combinaciones (cara externa – cara externa, cara externa – cara interna, cara interna – cara interna). Cada referencia fue analizada por sextuplicado en cada condición.

## 2.7 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de los recubrimientos fueron evaluadas en términos de su transparencia en el rango UV-visible (200 – 900 nm). Para ello, se midió la transmitancia de todas las referencias con un espectrofotómetro UV-visible.

## 2.8 Ensayo de envejecimiento

Se realizó un estudio para evaluar la estabilidad de las bobinas fabricadas con respecto al tiempo y condiciones de almacenamiento. Para ello, diferentes bobinas de film activo se almacenaron en condiciones de temperatura ambiente a 23 °C, a temperatura de refrigeración a 8 °C y a temperatura de congelación a -18 °C.

De forma espaciada a lo largo del tiempo de almacenamiento se fueron cogiendo muestras de unas dimensiones aproximadas de 1 metro de longitud para realizar un análisis del contenido de agente activo remanente en cada film mediante termogravimetría.

# 3 Resultados

## 3.1 Gramaje y espesores

La siguiente tabla muestra los valores obtenidos en cuanto a gramaje y espesor de los materiales desarrollados.

**Tabla 1.** Gramaje y espesor de los materiales activos desarrollados.

Referencia	Gramaje (g/m <sup>2</sup> )	Espesor del film (μm)
Film sin activo	184,9 ± 0,7	154,8 ± 1,8
Film con activo	184,9 ± 0,7	140,6 ± 1,3

### 3.2 Adhesión

La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos en cuanto a deslaminación y adhesión del material multicapa.

**Tabla 2.** Resultados obtenidos en el ensayo de adhesión.

Referencia	Resultado adhesión
Film sin activo	Conforme a norma
Film con activo	Conforme a norma

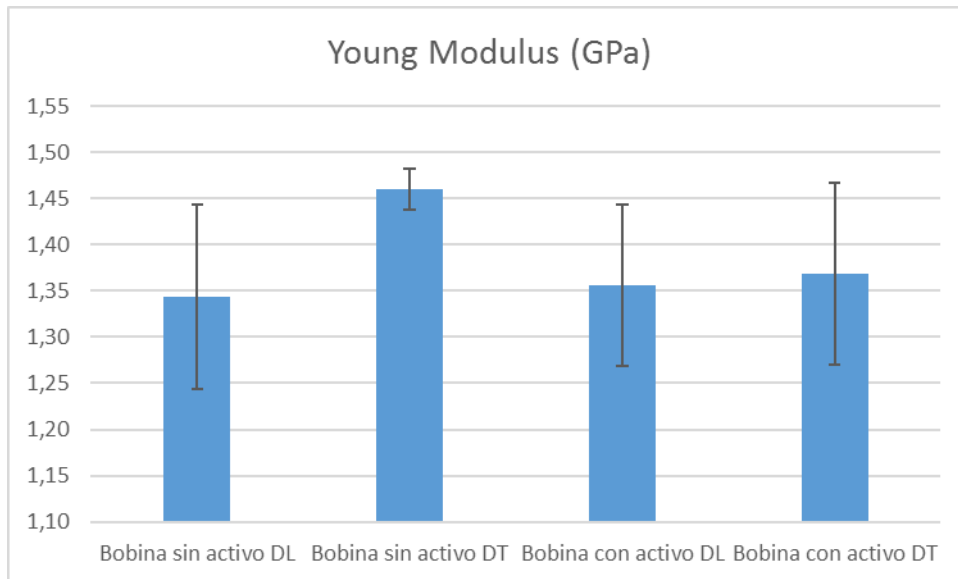
Como se puede observar, ambos films muestran una adecuada adhesión conforme a la norma de ensayo realizada.

### 3.3 Mecánicas: tracción

Los resultados se evaluaron en términos del módulo de Young (Young's Modulus), que representa la rigidez del material, la elongación en el límite elástico (Strain at yield), que mide el grado de deformación que puede soportar el material en la zona elástica, mediante la tensión en el límite elástico (Stress at peak), que da idea de la fuerza necesaria para deformar el material hasta que no es capaz de volver a su posición original, es decir, hasta que pierde la elasticidad y su deformación es permanente y finalmente, mediante la elongación en el punto de rotura (Strain at break), que mide el grado de deformación que el material puede resistir hasta romperse. Los valores encontrados para los recubrimientos fueron comparados con un control sin recubrimiento.

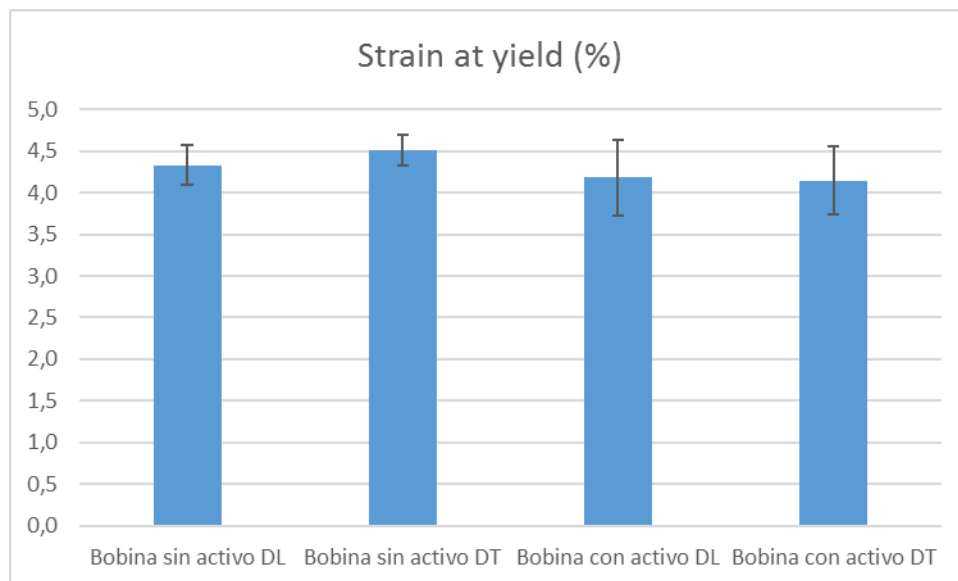
Los resultados obtenidos en el ensayo de tensión se muestran en los gráficos representados en las siguientes figuras.

En cuanto al módulo de Young se observa que en general todos los valores son muy similares tanto entre bobinas como en cuanto a la dirección transversal o longitudinal de máquina.



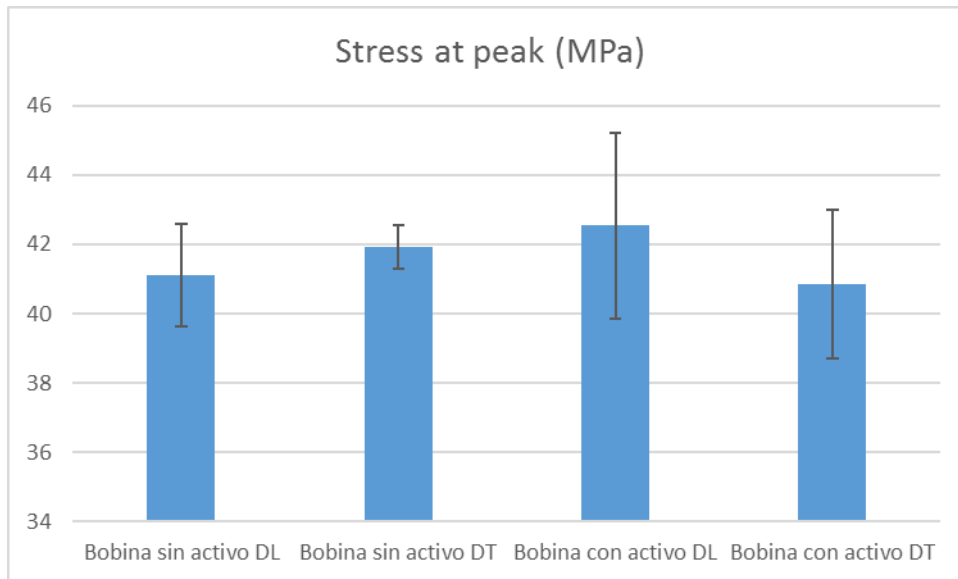
**Figura 1.** Módulo de Young (GPa) de las muestras evaluadas. Las siglas DL y DT significan dirección longitudinal y dirección transversal, respectivamente.

Por lo que respecta a la deformación elástica, no se observan grandes diferencias entre las distintas muestras analizadas, por lo que la ductilidad del material no se ve influenciada por la presencia del agente activo.



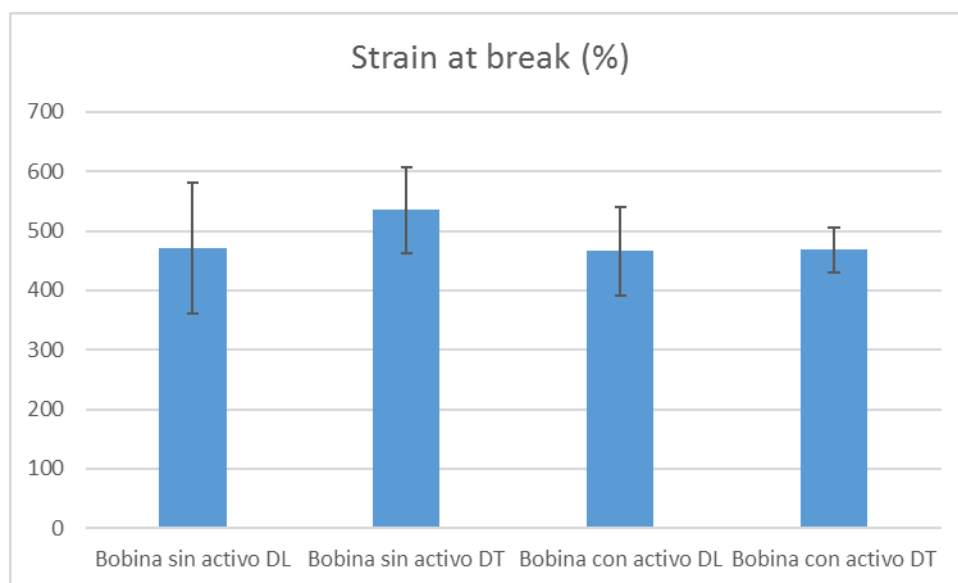
**Figura 2.** Strain at yield (%) de las muestras evaluadas. Las siglas DL y DT significan dirección longitudinal y dirección transversal, respectivamente.

En cuanto a la tensión en el límite elástico, tampoco se observan diferencias significativas entre ambos tipos de bobina ni en ambas direcciones de los films.



**Figura 3.** Stress at yield (MPa) de las muestras evaluadas. Las siglas DL y DT significan dirección longitudinal y dirección transversal, respectivamente.

Finalmente, por lo que respecta a la elongación hasta el punto de rotura, se observa que la deformación es similar en todos los casos.



**Figura 4.** Strain at break (%) de las muestras evaluadas. Las siglas DL y DT significan dirección longitudinal y dirección transversal, respectivamente.

### 3.4 Mecánicas: coeficiente de fricción

Se determinaron dos parámetros relacionados con el comportamiento de rozamiento de los materiales de envase. Por un lado, se determinó el coeficiente de fricción estático, el cual ofrece una medida de medida de la fuerza necesaria para comenzar el movimiento, y, por otro lado, el coeficiente de fricción dinámico, el cual ofrece una medida de la fuerza necesaria para mantener el movimiento.

Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla.

**Tabla 3.** Resultados obtenidos en el ensayo COF.

Material	Parámetro	Cara externa – cara externa	Cara externa – cara interna	Cara interna – cara interna
Film sin activo	COF estático	0,41 ± 0,05	6,3 ± 1,7	7,1 ± 1,1
	COF dinámico	0,27 ± 0,02	6,6 ± 0,9	6,4 ± 1,4
Film con activo	COF estático	8,9 ± 2,1	8,5 ± 0,9	7,7 ± 1,2
	COF dinámico	9,3 ± 0,6	8,5 ± 0,6	7,7 ± 0,8

Tal y como se puede observar, el COF tanto dinámico como estático presenta valores elevados salvo para el caso del rozamiento de las caras de las caras externas en la lámina sin activo. El rozamiento de las caras interna-externa e interna-interna sube el COF a valores entre 6 – 9. Estos valores aumentan ligeramente con la adición de activo.

Sólo en el caso de la interacción entre caras externas en la lámina con activo se produce un aumento considerable del COF, seguramente como consecuencia de efectos de transferencia de activo desde la capa interna, con activo, a la externa.

Para reducir los valores de COF obtenidos sería necesario incorporar aditivos de deslizamiento o lubricantes en la granza activa.

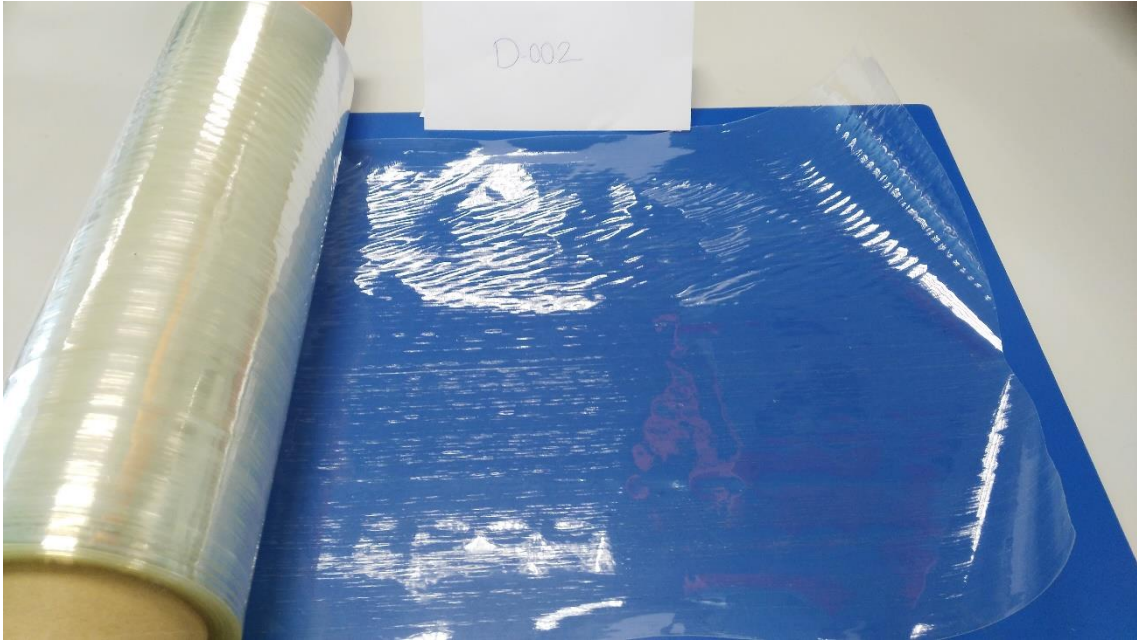
### 3.5 Propiedades ópticas

Las siguientes figuras muestran unas fotografías de las láminas con activo y sin activo.



**Figura 5.** Imagen de la bobina de film sin activo.

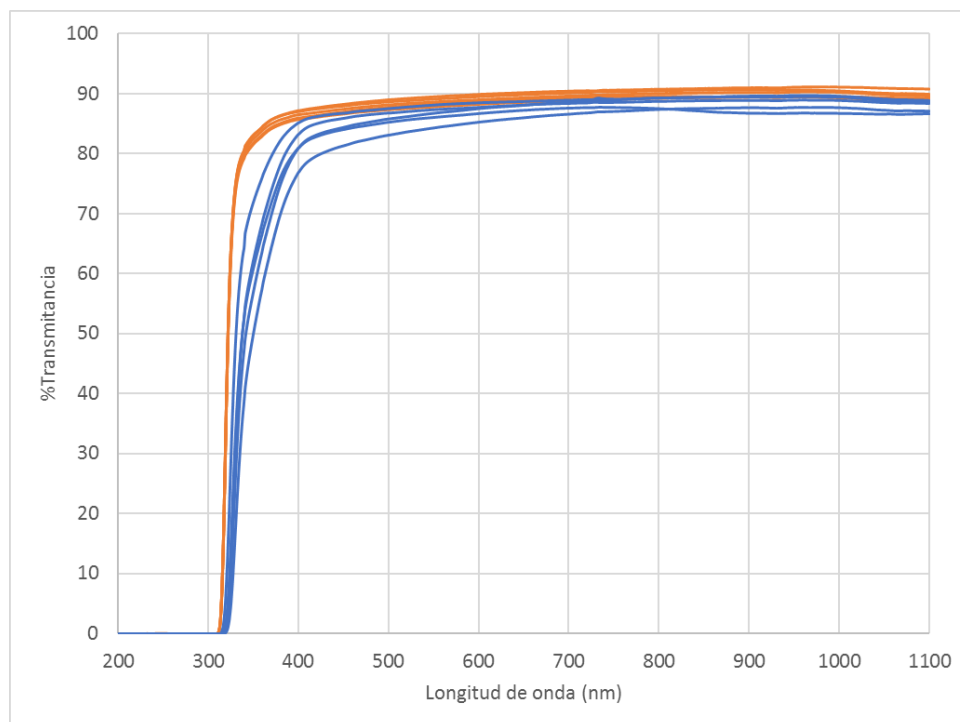




**Figura 6.** Imagen de la bobina de film con activo.

En las fotografías se observa la alta transparencia de los films obtenidos.

En cuanto a la medida de esta transparencia, la siguiente figura muestra las curvas de porcentaje de transmitancia de los dos tipos de films analizados. Un 100% de transmitancia significa que el material es totalmente transparente en todo el rango UV-visible.



**Figura 7.** Porcentaje de transmitancia de los films sin activo (naranja) y con activo (azul).

Como puede observarse, ambos materiales muestran valores de transparencia bastante elevados en la zona visible, si bien los films conteniendo agente activo muestran una transmitancia ligeramente inferior. En este sentido, la Tabla 4 muestra los valores promedios de transmitancia para la zona del visible (390 – 750 nm) y la zona UV (200 – 390 nm).

**Tabla 4.** Resultados obtenidos en el ensayo de adhesión de los recubrimientos.

Referencia	Transmitancia rango visible	Transmitancia rango UV
Film sin activo	89%	28%
Film con activo	86%	20%

Como se puede observar, la presencia del agente activo hace disminuir ligeramente la transmitancia en el visible y aporta una mayor capacidad del film activo para absorber radiación UV.

### 3.6 Cuantificación de agente activo

La siguiente tabla muestra el contenido de agente activo cuantificado mediante TGA.

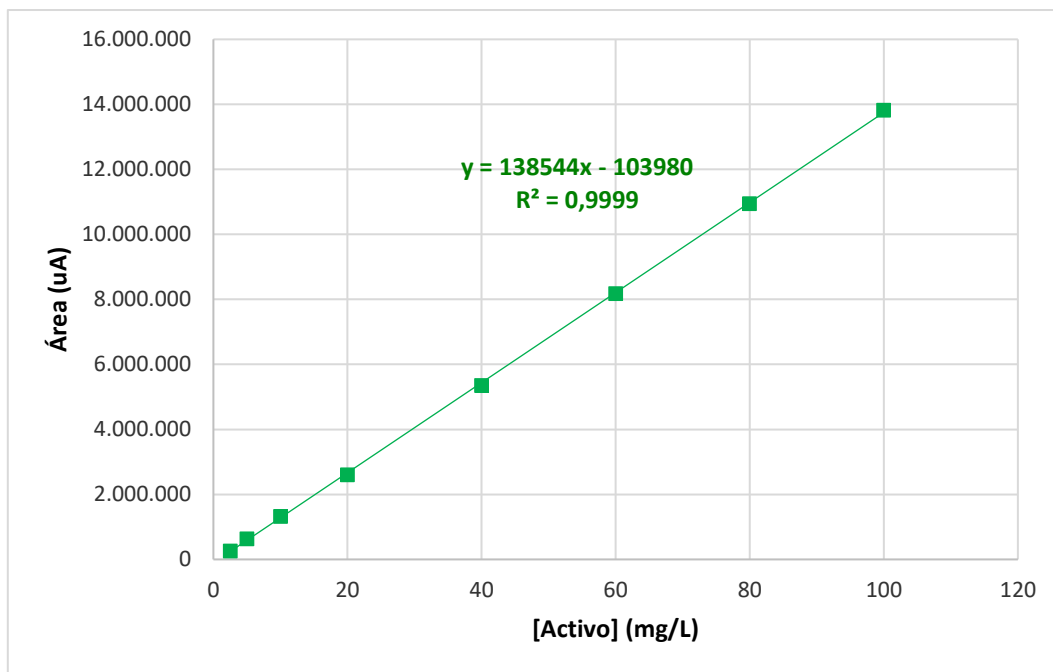
**Tabla 5.** Contenido de agente activo

Referencia	Contenido agente activo
Granza activa	8,4 ± 0,2%
Film con activo	0,8 ± 0,2%

El contenido de agente activo incorporado en la granza se situó alrededor del 8% quedando alrededor de un 1% de agente activo en el global del film final.

Por otro lado, se realizó una cuantificación del agente activo incorporado mediante procesos de extracción y posterior análisis por HPLC-UV. Para ello en primer lugar se puso a punto un método de cuantificación del agente activo en el medio extractivo. Para ello se obtuvo en primer lugar una recta de calibrado.

La siguiente figura muestra la recta de calibrado del agente activo obtenida.



**Figura 8.** Recta de calibrado obtenida mediante HPLC-UV.

Tal y como se puede observar, la curva de calibrado ofreció una linealidad adecuada para el rango de cuantificación con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0,9999.

Finalmente, se analizaron los extractos y se cuantificó el contenido de activo. La siguiente tabla muestra los valores obtenidos.

**Tabla 6.** Contenido de agente activo en el film.

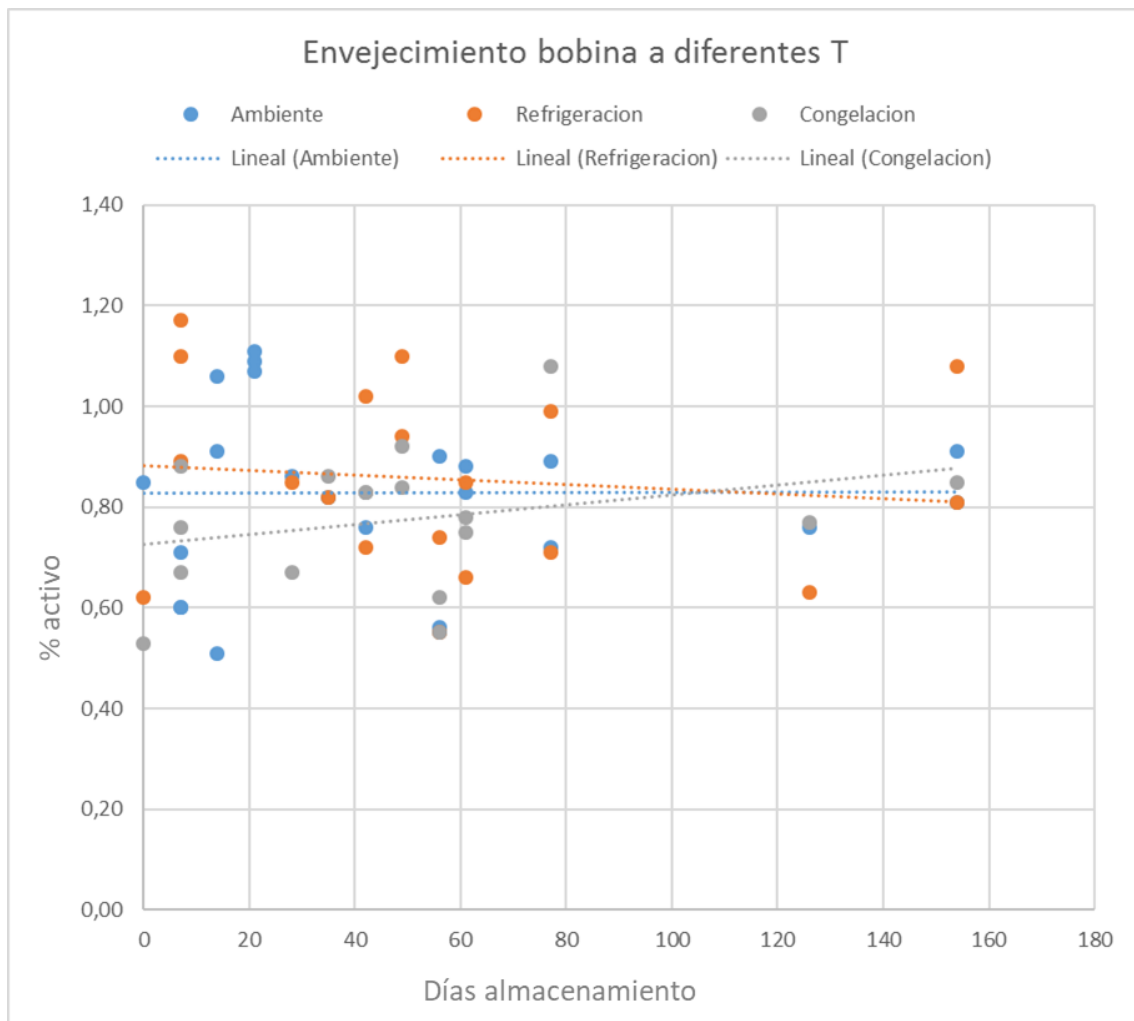
Referencia	Contenido agente activo
Film sin activo	$0 \pm 0\%$
Film con activo	$0,487 \pm 0,013\%$

Tal y como se puede observar, los valores obtenidos mediante extracción y HPLC-UV dieron valores sensiblemente inferiores a los obtenidos mediante TGA, si bien se pueden considerar del mismo orden. En este sentido, cabe destacar que fue necesario aplicar 2 extracciones sucesivas para aumentar el rendimiento de recuperación del activo desde el material de envase (un 0,45% en la primera extracción y un 0,04% en la segunda).

### 3.7 Envejecimiento bobinas activas

El estudio de la estabilidad de las bobinas activas se realizó mediante la cuantificación del agente activo incorporado en el film a lo largo del tiempo de almacenamiento. En concreto, se evaluaron 3 condiciones diferentes de almacenamiento; temperatura ambiente, temperatura de refrigeración y congelación.

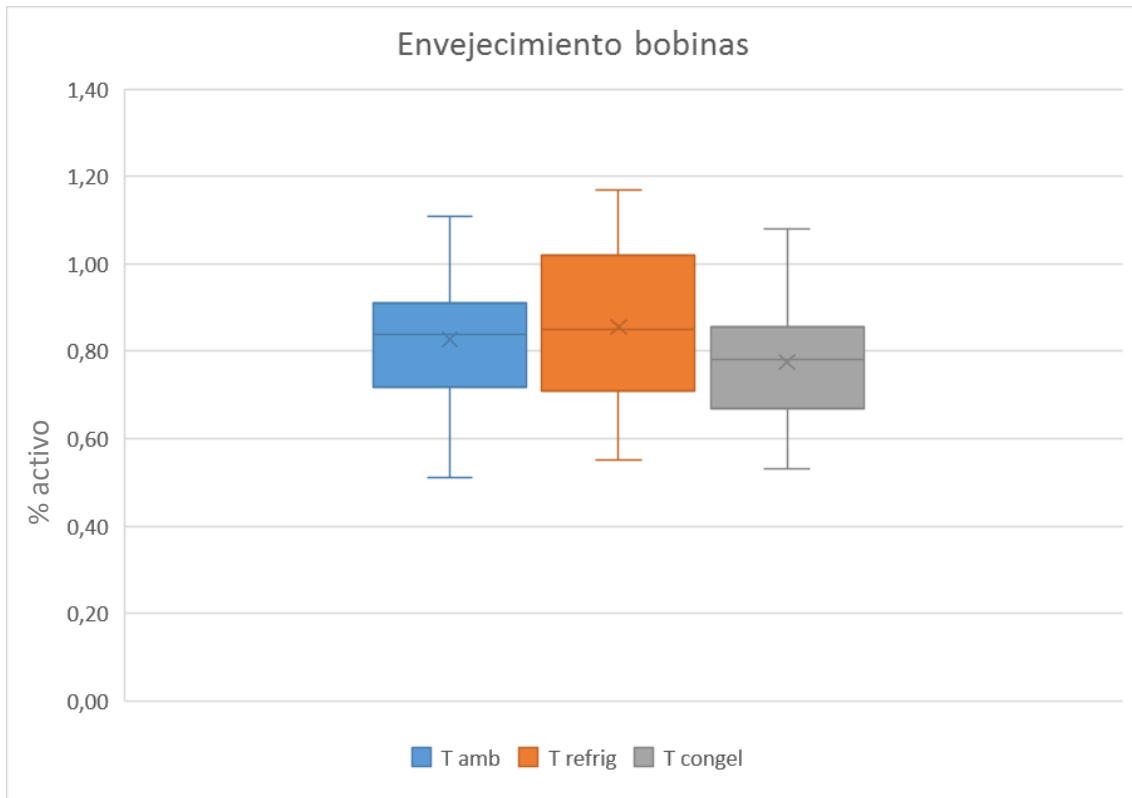
La siguiente figura, muestra el contenido de agente activo en los diferentes films analizados a lo largo de 5 meses de almacenamiento.



**Figura 9.** Contenido de agente activo en función del tiempo y de las condiciones de almacenamiento

Como se puede observar existe cierta variabilidad en el contenido de agente activo en función del día de medida como consecuencia seguramente a la variabilidad inter-día del método de muestra y análisis empleado. Sin embargo, el ajuste de los datos experimentales a una tendencia de tipo lineal muestra claramente como en los tres casos de almacenamiento el contenido de agente activo es bastante estable.

La siguiente figura muestra la distribución de las medidas realizadas mediante la representación de cajas y bigotes.



**Figura 10.** Gráfico de caja y bigotes para el contenido de agente activo cuantificado en los films a lo largo del tiempo de almacenamiento.

En este caso, se puede observar más claramente como los valores centrales (media y mediana, representados por el aspa y por la línea horizontal dentro de la caja, respectivamente) son similares entre las tres condiciones, mientras que el 75% de los resultados de cuantificación (representación de la caja) obtenidos se sitúan en valores de  $0,8 \pm 0,1\%$ .

## 4 Conclusiones

Como conclusiones de la caracterización de los materiales de envase desarrollados, se confirma mediante análisis cuantitativo que el agente activo es incorporado de forma significativa al material de envase mediante los procesos de extrusión aplicados.

La incorporación del agente activo no modifica las propiedades intrínsecas de los materiales de envase por lo que estos mantienen sus propiedades ópticas, mecánicas, adhesión y térmicas. Únicamente el COF se ve afectado por la incorporación del activo, por lo que sería necesario la incorporación de agentes lubricantes para un correcto desbobinado del material.