



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Facultad de Ciencias Exactas

Departamento de Química

CARACTERIZACION, EVALUACIÓN Y APLICACIONES DE
PELÍCULAS POLIMÉRICAS ACTIVAS

Tesis Doctoral

Lic. Pablo Sebastián Anbinder

Director: Dr. Javier I. Amalvy

Co-Director: Dra. Miriam N. Martino

La Plata, Mayo de 2011

Anbinder, Pablo Sebastián

Caracterización, evaluación y aplicaciones de películas poliméricas activas. - 1a ed. -
La Plata : Universidad Nacional de La Plata, 2012.

E-Book.

ISBN 978-950-34-0810-0

1. Plásticos. 2. Tesis de Doctorado. I. Título
CDD 668.4

Fecha de catalogación: 22/11/2011

Este trabajo fue realizado en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), y en el Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA).

Agradecimientos:

Este trabajo de Tesis no hubiese sido posible sin la colaboración de muchos, desde el punto de vista científico, personal y, principalmente, ambos.

Así, quiero agradecer en primer lugar a Pablo Peruzzo, por los mates, charlas y apoyo científico y experimental; todo junto o separado, pero siempre en abundancia.

A Javier y Miriam por dirigirme en este proceso y hacerlo con dedicación, pero también con las libertades que, creo, son indispensables.

Al resto del grupo Materiales Poliméricos del INIFTA (Oscar, Lucas, Paula y Gaby) por el excelente ambiente de trabajo y la colaboración incondicional (en cualquier aspecto) cada vez que se pidió.

Quiero agradecer al INIFTA y al CIDCA por permitirme realizar mis tareas de Tesis en sus instalaciones.

Al LIMF (en especial al Ing. Carlos Llorente) por facilitarme el uso del equipamiento (DSC, SEM y máquina de tracción) e instalaciones, sin condicionamientos.

A Estela Bruno (cátedra de Microbiología de Alimentos, FCV, UNLP) por las cepas de los hongos.

A Jorge Vergara (ADELFA S.A.) por las muestras de IPDI.

A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT), al Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) y a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC-PBA), por el apoyo económico recibido sin el cual no se podría haber realizado este trabajo.

A los amigos y la familia, que siempre me bancaron.

A Laura y Clara por el aguante y el amor, siempre. A lo que vendrá...

PROLOGO

La industria del envase está en constante búsqueda de nuevos materiales, tecnologías e innovaciones que permitan satisfacer las necesidades de la dinámica industria alimentaria y crear nuevos mercados. De esta forma, materiales que no eran considerados por este sector de la industria, surgen como opciones o soluciones para problemas específicos, reemplazando en parte a los materiales “genéricos” (LDPE, PVC, etc) gracias a propiedades únicas o sistemas con gran valor agregado.

Los poliuretanos son usados masivamente en infinidad de industrias, gracias a sus excelentes prestaciones y a la versatilidad que tienen estos sistemas. Sin embargo, en la industria alimentaria, son utilizados casi exclusivamente de dos formas: espumas, cumpliendo la función de aislante térmico, o como adhesivos, para unir las diferentes capas de sistemas multilaminados. Aún no se ha aprovechado su capacidad de formar películas con buenas características ópticas, mecánicas y de barrera. Otro punto a tener en cuenta en la elección de estos materiales es la posibilidad ser sintetizados en base acuosa, con las ventajas que esto significa en comparación con los sistemas tradicionales que utilizan solventes orgánicos.

Lograr que el alimento envasado mantenga sus propiedades durante la cadena de distribución y venta, evitando o minimizando el agregado de aditivos al alimento que luego será consumido, es un desafío actual muy importante para la industria alimentaria. Así han surgido los llamados envases activos, los cuales además de cumplir con las funciones básicas del envase (protección, presentación, etc), aportan funcionalidades tan importantes como, por ejemplo, eliminar o detener la actividad microbiana u oxidativa del sistema envasado.

En el presente trabajo se pretende, en primer lugar, emplear un sistema poliuretánico en base acuosa que forme películas continuas y sin fallas macroscópicas y caracterizar exhaustivamente este sistema, teniendo en cuenta la microestructura propia de los poliuretanos y el cumplimiento de las reglamentaciones vigentes (en particular lo expresado en el Código Alimentario Argentino). En segundo lugar, preparar películas activas mediante la incorporación de diferentes aditivos a las dispersiones poliuretánicas, determinando las propiedades de las mismas mediante técnicas estandarizadas o aceptadas en el ámbito científico; comparando en todo momento con la matriz sin aditivar, a modo de referencia, a fin de dilucidar las formas de interacción, si las hay, entre el aditivo y la matriz polimérica.

Los resultados de los diferentes ensayos se compararan con datos bibliográficos de materiales poliméricos de uso común en la industrial del envase.

Por último, someter a dichas películas a ensayos físico-químicos y microbiológicos empleando sistemas modelos de alimentos para evaluar su acción sobre los mismos.

ÍNDICE

| | |
|---|-----------|
| 1- INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.I- Envases de alimentos | 2 |
| 1.I.1- Materiales Poliméricos | |
| 1.II.- Envases Activos | 8 |
| 1.II.1- Secuestrantes de Oxígeno (O ₂ -scavenging technology) | |
| 1.II.2- Sistemas absorbedores o generadores de CO ₂ | |
| 1.II.3- Sistemas secuestrantes de etileno | |
| 1.II.4- Sistemas absorbedores o emisores de olores | |
| 1.II.5- Sistemas liberadores de antioxidantes | |
| 1.II.6- Sistemas antimicrobianos | |
| 1.II.6.1- Adición de sachets conteniendo agentes antimicrobianos | |
| 1.II.6.2- Incorporación de los agentes antimicrobianos en el polímero | |
| 1.II.6.3- Adsorción de los antimicrobianos en la superficie del polímero | |
| 1.II.6.4- Inmovilización de los antimicrobianos en la superficie del polímero | |
| 1.II.6.5- Utilización de polímeros inherentemente antimicrobianos | |
| 1.III- Aspectos generales de los poliuretanos | 22 |
| 1.III.1- Poliuretanos en la industria alimenticia | |
| 1.III.2- Legislación sobre poliuretanos en contacto con alimentos | |
| 1.III.3- Química de los Poliuretanos | |
| 1.IV- Aditivos alimentarios empleados | 27 |
| 1.IV.1- Aditivos antioxidantes | |
| 1.IV.1.1- Butil Hidroxitolueno (BHT) | |
| 1.IV.1.2- α -Tocoferol | |
| 1.IV.2- Aditivos antimicrobianos | |
| 1.IV.2.1- Sorbato de potasio (PS) | |
| 1.IV.2.2- Acido etilendiaminotetracético (EDTA), sal disódica | |
| 1.V- Migración en alimentos | 31 |
| 1.V.1- Mecanismos de la migración | |
| 1.V.2- Cuantificación de la migración | |

| | |
|--|-----------|
| 1.V.2.1- Clasificación de alimentos, simulantes y condiciones de ensayo | |
| 1.V.2.2- Límite de Migración Global (MG) | |
| 1.V.2.3- Límite de Migración específica (ME) | |
| 1.V.2.4- Límite de composición (LC) | |
| 1.VI- Objetivos | 41 |
| 2- PARTE EXPERIMENTAL | 42 |
| 2.I- Materiales | 43 |
| 2.I.1- Lista de reactivos | |
| 2.I.2- Caracterización de los reactivos empleados en este trabajo | |
| 2.II- Síntesis de los sistemas poliméricos y preparación de las películas | 44 |
| 2.II.1- Síntesis de las dispersiones poliuretánicas | |
| 2.II.1.1- Síntesis del prepolímero | |
| 2.II.1.2- Síntesis del prepolímero con grupos vinílicos terminales. | |
| 2.II.1.3- Neutralización | |
| 2.II.1.4- Dispersión en agua | |
| 2.II.1.5- Síntesis de la dispersión poliuretánica polimerizada | |
| 2.II.1.6- Adición de los compuestos activos | |
| 2.II.1.7- Nomenclatura | |
| 2.II.2- Preparación de las películas | |
| 2.II.3- Tratamiento térmico de las películas (“curado”) | |
| 2.III- Caracterización de las dispersiones y las películas | 48 |
| 2.III.1- Contenido de sólidos de la dispersión acuosa | |
| 2.III.2- Espectroscopía UV-Visible | |
| 2.III.3.-Microscopía electrónica de barrido (SEM) | |
| 2.III.4- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). | |
| 2.III.5- Calorimetría diferencial de barrido (DSC) | |
| 2.III.6- Experimentos de rayos X empleando radiación sincrotrón | |
| 2.III.6.1- Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) | |
| 2.III.7- Propiedades mecánicas de tracción | |
| 2.III.8- Permeabilidad al CO ₂ | |

- 2.III.9- Permeabilidad al vapor de agua (WVP)
- 2.III.10- Absorción de agua
- 2.III.11- Goniometría - Ángulos de contacto
- 2.III.12- Ensayos del Código Alimentario Argentino (CAA)
 - 2.III.12.1.- Migración Global (MG)
 - 2.III.12.1.1- Caracterización mediante FT-IR del residuo de la migración
 - 2.III.12.2- Límite de Composición (LC) de isocianatos
 - 2.III.12.2.1- Preparación de las muestras
 - 2.III.12.2.2- Equipamiento y condiciones de ensayo
- 2.III.13- Ensayos de migración de los aditivos
- 2.III.14- Evaluación de la acción antioxidante
- 2.III.15- Evaluación de la acción antimicrobiana

3- RESULTADOS _____ 62

3.I- Preparación y caracterización de la matriz poliuretánica _____ 63

- 3.I.1- Obtención de las películas poliuretánicas y caracterización macroscópica
- 3.I.2- Caracterización microscópica
 - 3.I.2.1- Espectroscopía UV-visible
 - 3.I.2.2- Microscopía electrónica de barrido (SEM)
 - 3.I.2.3- Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)
 - 3.I.2.4- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)
 - 3.I.2.5- Dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS)
 - 3.I.2.6- Propiedades Mecánicas
- 3.I.3- Ensayos referentes al CAA
 - 3.I.3.1- Migración Global
 - 3.I.3.2- Límite de composición.

3.II- Películas con aditivos antioxidantes _____ 79

- 3.II.1- Obtención de las películas y caracterización macroscópica
- 3.II.2- Caracterización microscópica

- 3.II.2.1- Microscopía electrónica de Barrido (SEM)
- 3.II.2.2- Espectroscopía UV-vis
- 3.II.2.3- Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)
 - 3.II.2.3.1- Transmisión
 - 3.II.2.3.2- Reflectancia total atenuada (ATR)
- 3.II.2.4- Dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS)
- 3.II.2.5- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)
- 3.II.2.6- Propiedades Mecánicas
- 3.II.2.7- Permeabilidad al CO₂
- 3.II.2.8- Permeabilidad al vapor de agua (WVP)
- 3.II.2.9- Absorción de agua
- 3.II.2.10- Goniometría - Ángulos de Contacto

3.III- Películas con aditivos antimicrobianos _____ 100

3.III.1- Obtención de las películas con aditivos antimicrobianos y caracterización macroscópica

3.III.2- Caracterización microscópica

- 3.III.2.1- Microscopía electrónica de barrido (SEM)
- 3.III.2.2- Espectroscopía UV-visible
- 3.III.2.3- Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)
- 3.III.2.4- Dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS)
- 3.III.2.5- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)
- 3.III.2.6- Propiedades mecánicas
- 3.III.2.7- Permeabilidad al vapor de agua (WVP)
- 3.III.2.8- Absorción de Agua
- 3.III.2.9- Goniometría - Ángulos de contacto

3.IV- Evaluación de las películas activas _____ 116

- 3.IV.1- Películas antioxidantes
 - 3.IV.1.1- Migración de los compuestos activos
 - 3.IV.1.2- Evaluación antioxidante
- 3.IV.2- Películas antimicrobianas

3.IV.1.1- Migración de los compuestos activos

3.IV.1.2- Evaluación antimicrobiana

| | |
|--|------------|
| 4- CONCLUSIONES | 130 |
| 5- TRABAJOS FUTUROS | 133 |
| 6- ANEXOS | 135 |
| 6.A- Caracterización de Materias Primas | 136 |
| 6.B- Cinéticas difusionales | 140 |
| 6.B.1- Cinéticas de absorción de agua de películas antioxidantes | |
| 6.B.2- Cinéticas de liberación de aditivos antioxidantes | |
| 6.B.3- Cinéticas de absorción de agua de películas antimicrobianas | |
| 7- LISTADO DE FIGURAS Y TABLAS | 145 |
| 7.I- Listado de Figuras | |
| 7.II- Listado de Tablas | |
| 8- REFERENCIAS | 150 |

1-INTRODUCCIÓN

1-INTRODUCCION

1.1- Envases de alimentos

Los últimos 200 años han visto un gran desarrollo de la industria del envase alimentario; de ser un simple contenedor para el producto o alimento pasó a ser un elemento importante en el diseño del producto final.

Las exigencias militares han ayudado a acelerar o precipitar algunos cambios claves en el concepto de embalaje. Estos incluyen la invención de enlatado de alimentos en la Francia napoleónica o el empleo de envases a base de cartón en varios productos, incluyendo quesos blandos y leche, debido a la escasez de hojalata durante la primera guerra mundial. Desde la segunda guerra mundial se ha diversificado dramáticamente la gama de materiales y envases utilizados (Crosby, 1981). Esto ha sido posible gracias a la investigación y desarrollo en los campos de la ciencia y tecnología de alimentos y de materiales, así como de la industria de maquinaria de embalaje.

A pesar de la importancia y del papel crucial que juega el envasado, es a menudo considerado como un mal necesario o como un coste innecesario. Además, a la vista de muchos consumidores el envase es, en el mejor de los casos, algo superfluo y, en el peor, un serio derroche de recursos y una amenaza medioambiental. Este punto de vista surge debido a que las funciones que el envase realiza son desconocidas o no totalmente consideradas. Cuando los consumidores entran en contacto con un envase, su función en la mayoría de los casos ha finalizado, y es quizás comprensible que por esto no sea valorado (Robertson, 2006).

Los materiales de envasado que podemos encontrar en la industria de alimentos abarcan un enorme abanico de posibilidades y usos; el CAA reconoce los siguientes tipos de materiales que componen los envases y equipamientos alimentarios (Código Alimentario Argentino, 2007)

- Materiales poliméricos (plásticos¹), incluidos los barnices y los revestimientos,
- Vidrio,
- Metales y aleaciones,

¹ Si bien la denominación de “materiales poliméricos” es la designación rigurosa, se denomina comúnmente “plásticos” a los materiales poliméricos sintéticos y a modo de simplificación, se ha empleado el término “plástico” como equivalente, aunque es importante resaltar que estos son un tipo particular de materiales poliméricos. Por tal razón, durante el desarrollo de este trabajo, se ha incluido el término “plástico” donde no hay ambigüedades.

- Papeles y cartones,
- Celulosas regeneradas,
- Elastómeros y cauchos,
- Cerámicas,
- Madera, incluido el corcho,
- Productos textiles,
- Ceras de parafina y ceras microcristalinas,
- Otros,

De todos esos materiales los cuatro primeros son los de mayor importancia en cuanto al volumen de uso, pero en este capítulo sólo se hará referencia al grupo de Materiales Poliméricos (Plásticos y afines).

1.I.1- Materiales Poliméricos

La industria de los materiales poliméricos en general y la de plástico en particular, se ha desarrollado intensamente en las últimas décadas y sus usos abarcan casi todas las áreas de la industria. Sin embargo, como se muestra en la Fig. 1.I.1.1, la industria del envase y embalaje utiliza casi la mitad de lo producido en el país.

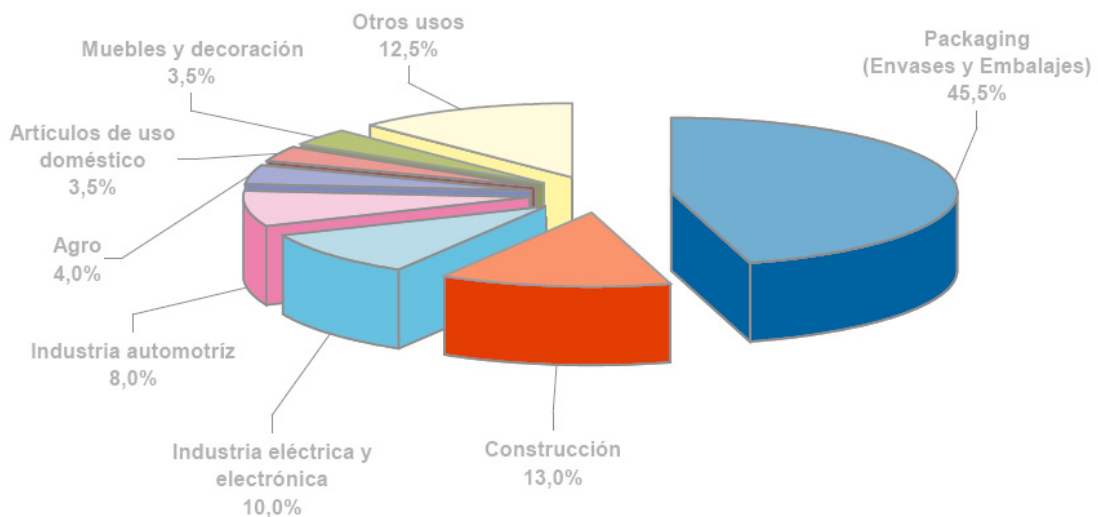


Fig. 1.I.1.1- Usos de materiales plásticos por segmento (año 2007)

Fuente: Cámara Argentina de la Industria Plástica (CAIP, www.caip.org.ar)

En general, las películas hechas de materiales poliméricos tienen un costo relativamente bajo y buenas propiedades de barrera a la humedad y los gases, pueden ser termosellables para evitar escapes de gases; son livianas, por lo que añaden poco peso al producto, y se ajustan estrechamente a la forma de los alimentos, con lo que se pierde poco espacio durante el almacenamiento y la distribución; son fáciles de manejar y convenientes para el fabricante, distribuidor y consumidor (Robertson, 2006). Dadas estas ventajas, es fácil entender el aumento en las últimas dos décadas en el consumo por habitante de los materiales plásticos (Fig. 1.I.1.2). Las principales desventajas son que (con unas pocas excepciones), son producidos a partir del petróleo, o sea, no son de fuentes renovables ni, en la mayoría de los casos, biodegradables. La preocupación por los efectos ambientales de los materiales de envase no biodegradables ha incrementado la investigación en el desarrollo de “biopolímeros” o 'bioplásticos', que derivan de fuentes renovables, y son biodegradables. Sin embargo, estos materiales no están aún disponibles comercialmente en los países en vías de desarrollo.

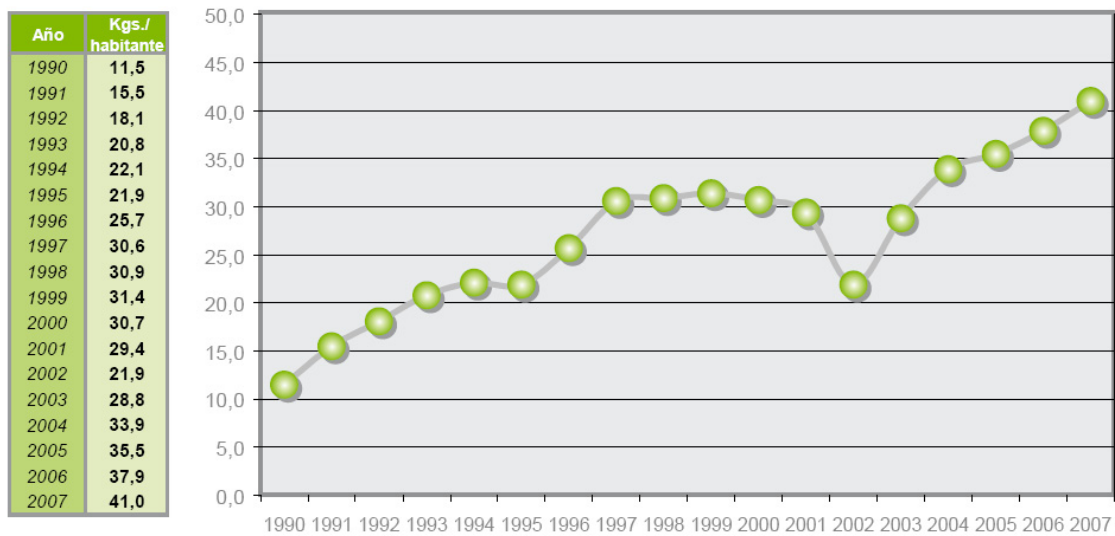


Fig. 1,I.1.2- Consumo de materiales plásticos por habitante (Kg/hab. año) en la República Argentina.

Fuente: Cámara Argentina de la Industria Plástica (CAIP, www.caip.org.ar)

Existe un amplio espectro de materiales plásticos provenientes de diferentes tipos de polímeros. Cada uno puede presentar valores diferentes en cuanto a sus propiedades mecánicas, barreras ópticas, térmicas y a la humedad o gases, entre otras, que los harán adecuados para una u otra aplicación.

En el mercado Europeo de envases, el polietileno (PE) constituye la mayor proporción de consumo, con aproximadamente el 56% del mercado en peso, y otros cuatro, polipropileno (PP), Polietileno tereftalato (PET), poliestireno (PS) incluyendo el poliestireno expandido (EPS) y policloruro de vinilo (PVC), comprenden la mayor parte del 44% restante. Los porcentajes pueden variar para otros mercados, pero el “ranking” es similar.

A continuación a modo de introducción se hace una breve reseña de los diferentes tipos de materiales poliméricos más empleados.

Polietileno (PE):

El PE es estructuralmente el más simple de los plásticos y se obtiene mediante la adición del gas etileno en un reactor a alta temperatura y presión. Se puede obtener una gama de resinas de baja, media y alta densidad, dependiendo de las condiciones (Temperatura, presión y tipo de catalizador) de polimerización (Harper, 2002). Los polietilenos son fácilmente termosellables. Se pueden obtener películas fuertes, resistentes, con una buena barrera al vapor de agua. No son materiales con una barrera especialmente alta para ser aplicados en aceites y grasas y con gases como el dióxido de carbono y oxígeno en comparación con otros materiales, aunque las propiedades de barrera aumentan con la densidad. La resistencia al calor es menor que la de otros plásticos utilizados para el envasado, con un punto de fusión de alrededor de 120 °C, valor que también aumenta a medida que aumenta la densidad.

Las películas de PE son muy susceptibles de generar una carga estática y esto genera la necesidad de contar con agentes antiestáticos, lubricantes y compuestos antibloqueo que deben ser añadidos al polímero para facilitar la fabricación, la transformación y la utilización de la película (Gregory, 2009).

El polietileno de baja densidad (LDPE) es fácilmente extruible en forma de tubo y puede ser soplado para estirarlo y obtener un área tres veces mayor que el material original. Es comúnmente elaborado con un espesor de alrededor de 30 μm y dentro de un rango de densidad 0,910 - 0,925 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Es muy utilizado en multilaminados como capa interna debido a su gran termosellabilidad y también como capa externa debido a que es un buen sustrato para el proceso de impresión.

El polietileno de alta densidad (HDPE) es moldeado por inyección para tapas, cajas, pallets y tambores. Una aplicación importante del HDPE es su uso para envases de leche con

capacidad de 0.5 a 3 litros, realizados por el método de soplado. Este material también puede ser orientado mono o biaxialmente, variando de esa manera sus propiedades mecánicas y de barrera (Gregory, 2009).

Polipropileno (PP)

El PP es un polímero de adición de propileno elaborado bajo calor y presión utilizando catalizadores tipo Ziegler-Natta para producir un polímero lineal con grupos metilo (-CH₃) salientes. El polímero resultante es un material más duro que el PE y más transparente en su forma natural. El uso de PP se ha desarrollado a partir del año 1950. El polipropileno tiene la menor densidad y mayor punto de fusión de todos los termoplásticos con altos volúmenes de uso y tiene un costo relativamente bajo. Este plástico es muy versátil, ya que puede ser procesado de muchas maneras y tiene muchas aplicaciones de embalaje de alimentos, tanto en forma de película flexible como en la forma rígida (Selke, 1997).

El PP tiene buena capacidad de formación de película dando superficies suaves y relativamente rígidas. Se lo utiliza para mejorar el aspecto del producto envasado, ya que es brillante y transparente. A diferencia de PE, la película se vuelve quebradiza por debajo de los 0 °C y presenta agrietamiento por tensión por debajo de -5 °C, por lo tanto, no debe ser utilizado en un laminado si la aplicación requiere almacenamiento en ultracongelación. Por el contrario, las películas de polipropileno orientado (OPP) son adecuadas para su uso en almacenamiento de congelación.

El PP es químicamente inerte y resistente a los productos químicos más comunes, tanto orgánicos e inorgánicos. Presenta un buen efecto de barrera al vapor de agua y resistente a grasas y aceites (Selke, 1997).

Se utilizan películas termoformadas de una sola capa de PP para muchos alimentos, tales como snacks, galletitas, queso y salsas. En co-extrusiones con PS, EVOH y PE se utiliza para el envasado de diversos tipos de productos alimenticios incluidos los envasados de forma aséptica, por llenado en caliente, y los aptos para cocción en horno de microondas.

Polietilen tereftalato (PET)

El PET puede formar película por soplado o casting. Puede ser moldeado por soplado, moldeado por inyección, espumado, y extruido como láminas para termoformado. Puede orientarse biaxialmente con espesores de película que van desde 12 µm a cerca de 200 micras

para materiales compuestos laminados. Generalmente no se utilizan aditivos de procesamiento en la fabricación. El PET es el plástico de más rápido crecimiento para aplicaciones de embalaje de alimentos como resultado de su utilización en botellas de todos los tamaños de bebidas gaseosas y aguas minerales que se producen por moldeo por inyección-estiramiento-soplado, lo que le aporta la orientación biaxial que confiere excelentes propiedades mecánicas. Las botellas de PET son también utilizadas para aceites comestibles, como alternativa al PVC (Ahvenainen, 2003).

Policloruro de vinilo (PVC)

Si uno de los átomos de hidrógeno en el etileno se sustituye por un átomo de cloro, la molécula resultante se llama cloruro de vinilo. La polimerización por adición de cloruro de vinilo produce el PVC. El PVC sin plastificar (UPVC) tiene propiedades útiles, pero es un material duro y frágil. La flexibilidad puede lograrse mediante la inclusión de plastificantes, se puede colorear el material mediante la adición de pigmentos y modificar las propiedades térmicas mediante la adición de agentes estabilizantes. Se debe tener cuidado en la elección de los aditivos utilizados en la película que estará en contacto directo con los alimentos, en particular con respecto a la migración de componentes del embalaje en los productos alimenticios (Briston y Katan, 1974).

El PVC tiene excelente resistencia a grasas y aceites. Su mayor uso es en forma de botellas, obtenidas mediante moldeo por soplado. En forma de película es tenaz, con buena elongación, aunque con relativamente baja resistencia a la tracción y al desgarro. La tasa de transmisión al vapor de agua es relativamente alta, aunque adecuada para el envasado en botellas de agua mineral, zumo de fruta y bebidas de frutas. El PVC se ablanda, dependiendo de su composición, a temperaturas relativamente bajas (80-95 °C). Es fácilmente termosellable, sin embargo, tiene la desventaja de producir gas HCl.

Poliestireno (PS)

El poliestireno es un polímero de adición del estireno, un compuesto vinílico en el cual un átomo de hidrógeno se reemplaza con un anillo bencénico. El PS tiene muchos usos en envases y puede ser extruido como una película monocapa, coextruida como plástico termoformable, moldeado por inyección o espumado para dar una gama de tipos de envase. También es co-polimerizable para ampliar sus prestaciones (Harper, 2002). El PS es

procesado fácilmente por la formación de espuma para producir un material ligero y rígido, con buena resistencia al impacto y gran aislamiento térmico. La espuma de soplado puede ser extruido como una hoja que puede ser termoformado para hacer bandejas para carne y pescado, envases (maples) de huevo, una gran variedad de envases para comida rápida, así como vasos y otros. La espuma también puede ser producida en pellets o perlas que puede ser moldeado por calor y presión. Esto se conoce como poliestireno expandido (EPS). Puede ser utilizado en forma de cajas con paredes gruesas para el aislamiento térmico para el transporte de pescado fresco.

Dentro de los materiales plásticos en contacto con alimentos no solo se encuentran las películas, botellas o envases, sino también los utensilios, equipos, caños, mencionando sólo como materiales de envase. Además, muchos materiales poliméricos son aplicados como lacas, adhesivos o recubrimientos. Dentro de estos materiales poliméricos encontramos a los poliuretanos, los cuales, si bien presentan películas con muy buenas propiedades, no se ha hecho extensivo aún su uso como tales. Esta es una de las razones por las cuales en la presente tesis doctoral, se desarrollan y caracterizan películas a base de poliuretanos. Por otra parte, no existen prácticamente trabajos de investigación en los que se emplean estos polímeros en el área de la alimentación.

1.II.- Envases Activos

Desde la llegada de la lata para envasar alimentos en el siglo XIX, la protección, higiene, calidad del producto y conveniencia para el consumidor han sido los disparadores para las innovaciones en tecnología de alimentos y envases. En los 80's en particular, aparecieron en el mercado innovaciones tales como las bandejas con sistemas de barrera a los gases, utilizadas en ensaladas, sopas o jugos; envases termocontraíbles para envasar carnes en atmósfera modificada; contenedores plásticos para comidas preparadas para calentar en microondas, y muchas más aplicaciones (Coles y col., 2003). Sin embargo, estos envases están limitados en su habilidad para prolongar la vida útil de los productos que contienen, por lo que ha surgido una nueva generación de envases denominados "activos". Este es un concepto innovador que ha sido introducido al mercado como una forma de responder a la cambiante demanda del mercado. Por un lado, los consumidores desean productos más frescos y con menor agregado de aditivos; por otro lado, los cambios en los procesos de

distribución y venta, tales como la centralización de actividades, nuevos mercados (compras por Internet, acceso a mercados internacionales), resultan en un incremento en las distancias y mayor tiempo de almacenamiento para productos con diferentes requerimientos de temperaturas, que hace que la industria del envase tenga que satisfacer demandas exigentes (Vermeiren y col., 1999). El envase activo ha sido definido, según el European FAIR-Proyector CT 98-4170² como “un tipo de envase que cambia las condiciones del mismo para extender la vida útil o mejorar la seguridad o propiedades sensoriales manteniendo la calidad del alimento que contienen” (Vermeiren y col., 1999).

Paradójicamente, mientras que el concepto de los envases activos en la actualidad se considera como "moderno", el mismo se encuentra en las tradiciones ancestrales en todas las áreas tropicales del mundo. En estas regiones de África, Asia y América del Sur, diferentes hojas de vegetales fueron, y siguen siendo, profusamente utilizadas para el envasado de alimentos. Más allá de su uso como simple barrera, numerosas hojas de variados vegetales son utilizados por su capacidad para transferir a los alimentos sustancias aromáticas, colorantes, enzimas (papaína, por ejemplo) o antimicrobianos (por ejemplo, los aceites esenciales).

La tecnología de envases activos se puede lograr básicamente de dos formas: incluyendo el componente activo en todo el material de envase, o utilizando bolsitas o sobres conteniendo el producto activo (Fernández, 2000). En este último caso, si bien no se necesita realizar un cambio profundo en el diseño del envase, sí es primordial separar físicamente y de manera segura este componente activo del producto alimenticio que se quiere preservar. Esto deberá lograrse, también, sin afectar la acción del compuesto activo, ya sea por migración de éste hacia el producto o por absorción de gases desde el envase hacia dentro del sobre. Cuando el compuesto activo está incluido en el material de envase, se deben tener en cuenta todos los procesos de migración, los que serán explicados en la sección 1.V.

Los conceptos más importantes relacionados con estas tecnologías son los asociados a la captación o la emisión de gases (principalmente O₂, CO₂ y etileno, pero también aromas, etanol y otros), regulación de la humedad, liberación de compuestos antioxidantes y lo referido a envases antimicrobianos. A continuación se expondrán las características principales de estos sistemas activos para luego ahondar más en los utilizados en esta Tesis.

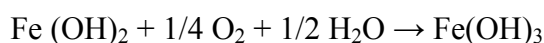
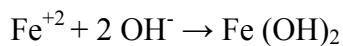
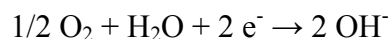
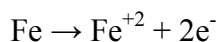
² Este proyecto, que comenzó en Enero de 1999 y es llevado a cabo por nueve centros de investigación europeos y tres industrias, se propone facilitar la introducción de estas tecnologías, así como establecer e implementar las regulaciones a la actual normativa de envases para alimentos.

1.II.1- Secuestrantes de Oxígeno (O₂-scavenging technology)

En muchos sistemas alimenticios la presencia de oxígeno dentro del envase lleva al deterioro del producto por reacciones de oxidación o desarrollo de hongos. Si bien existen y son de amplia aplicación tecnologías referentes al control de la atmosfera en el envase (atmósferas controladas o modificadas, embalaje al vacío, etc.), éstas no siempre remueven completamente el oxígeno. Por otro lado, si el oxígeno permea desde el exterior hacia dentro del envase, estos sistemas no pueden eliminarlo. Si se utiliza un compuesto que elimine el oxígeno residual luego del envasado y que siga actuando durante el almacenamiento del producto, se pueden minimizar los cambios producidos en el alimento sensible al O₂.

Las tecnologías que existen en el mercado consisten básicamente en la aplicación de uno o más de los siguientes conceptos: oxidación de polvo de hierro, oxidación de ácido ascórbico, oxidación de un compuesto foto-sensible, oxidación enzimática (glucosa oxidasa y alcohol oxidasa), ácidos grasos insaturados o inmovilización de levaduras (Floros y col., 1997).

La mayoría de los sistemas se basan en el principio de oxidación del hierro:

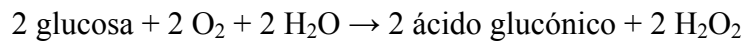


Se estima que 1 gramo de hierro reaccionará con 300 ml de O₂. Conociendo la concentración inicial de O₂ dentro del envase y la permeabilidad del material de envasado, se podrá incluir en el sachet un excedente de absorbente, asegurando así una total ausencia de oxígeno durante el tiempo de almacenamiento del producto (Labuza, 1987).

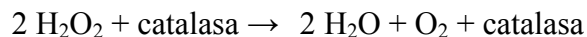
Existen muchos sistemas en el mercado que utilizan esta tecnología, entre otros podemos citar: Ageless[®] (Mitsubishi Gas Chemical Co., Japón), ATCO[®] O₂-absorber (Standa Industrie, Francia), la serie Freshlizer[®] (Toppan Printing Co., Japón), Sanso-cut[®] (Finetec Co., Japón), Vitalon[®] (Toagosei Chem. Ndustry Co., Japón) y Freshpax[®] (Multisorb Technologies Inc., USA). Los sachets conteniendo el polvo de hierro puede ser encontrados en envases conteniendo una importante variedad de productos sensibles al deterioro, dentro de los cuales se pueden mencionar pastas frescas y pre-cocidas, productos cárnicos (jamón

ahumado y salame), productos de panadería (pan, masa de pizza, galletitas, tortas), quesos, café, nueces y papas fritas (Floros y col., 1997).

Otra forma de lograr la eliminación del oxígeno es mediante el uso de enzimas soportadas en un sustrato o inmovilizadas en la propia película. La combinación de dos enzimas, glucosa oxidasa y catalasa, ha sido aplicada para la remoción de oxígeno. En presencia de agua, la glucosa oxidasa oxida la glucosa presente en el producto (naturalmente o agregada), a ácido glucónico y peróxido de hidrógeno (Greenfield y Laurence, 1975; Labuza y Breene, 1989). La reacción, donde la glucosa es el sustrato, sigue la siguiente ecuación:



Como el H_2O_2 es un producto final no deseado, se introduce catalasa para eliminarlo (Rooney, 1995; Vermeiren y col., 1999):



Así, la suma de estas dos reacciones llevan el nivel de oxígeno a la mitad, alcanzando luego de un tiempo valores cercanos a cero (Brody y col., 2001).

Los sistemas enzimáticos generalmente son muy sensibles a cambios de pH, actividad de agua (a_w) y temperatura. La mayoría de los sistemas requieren agua para actuar y, por lo tanto, no pueden utilizarse en alimentos con bajo contenido acuoso (Floros, Dock y Han, 1997). Dentro de los sistemas disponibles en el mercado que utilizan esta tecnología se encuentran los sachets comercializados bajo el nombre de Bioka (Bioka Ltd., Finlandia). Según la empresa que los comercializa, todos los componentes del sachet así como los compuestos generados en la reacción son sustancias “de grado alimenticio”. Este producto elimina el oxígeno en el espacio de cabeza de un envase manteniendo el alimento en condiciones de ser ingerido durante 12 - 48 horas a 20° C o 24 - 96 horas a 2-6 °C (Bioka technical information, 1999).

Además de la glucosa oxidasa, existen otras enzimas capaces de eliminar el oxígeno, pero que presentan mayores inconvenientes que el sistema anterior. En el caso de la enzima alcohol oxidasa, la cual se puede utilizar en alimentos dentro de un amplio rango de a_w , ya

que no necesita agua para la reacción, se genera acetaldehído a partir de etanol. Por un lado, para eliminar gran cantidad de oxígeno se precisará gran cantidad de etanol y, por otro lado, el acetaldehído formado generará olores indeseables.

Otro sistema enzimático es el que utiliza ácido ascórbico, que bajo el nombre de Darex[®] se utiliza en tapas corona de botellas de cerveza. En este caso el sustrato se oxida a ácido dehidroascórbico y se complementa con una reacción de oxidación, transformando un sulfito a sulfato.

La oxidación del hidrógeno para formar agua parece ser también un mecanismo muy atractivo como secuestrante de oxígeno. De hecho, fue propuesto por King (1955) y luego por Abbot y col. (1961) para el envasado de leche en polvo enlatada. El proceso incluye el “*flushing*” de las latas con una mezcla de hidrógeno (7 % V/V) en nitrógeno. El hidrógeno reacciona con el oxígeno sobre la superficie de un acero cubierto con paladio adherido al interior de la tapa. Con esta tecnología se logra remover el oxígeno que queda atrapado en los poros del polvo, durante el secado spray de la leche, (Han, 2005).

El sistema de captación de oxígeno puede estar, como se dijo anteriormente, puesto dentro de un sachet o formando parte de la estructura del envase. Algunos aditivos de bajo peso molecular pueden ser disueltos o dispersados en el material de envase, o el propio material polimérico del envase puede tener acción secuestrante de oxígeno (Vermeiren y col., 1999). Ejemplos de estas tecnologías son los productos Oxyguard (Toyo Seikan Kaisha, Japón), en el cual un absorbente de base férrica puede ser incorporado en un laminado; o el sistema Oxbar (Carnaud Metal Box, Reino Unido), donde se oxida, mediante un catalizador de cobalto, un nylon aromático (nylon MXD-6) que se encuentra mezclado con el PET del envase. Este último sistema se ha utilizado en botellas de cerveza, vino, jugos y otras bebidas (Rooney, 1995).

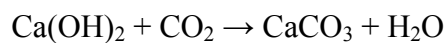
Existen patentes referidas al uso de levaduras como secuestrantes de oxígeno, bajo el concepto de que una vez “activadas” las levaduras consumirán oxígeno, liberando CO₂ y etanol. En el caso de utilizar estos sistemas en tapas de botellas de cerveza o vino, los productos liberados no afectan significativamente la bebida envasada (Brody y col., 2001).

Es de suma importancia, cuando se utilizan los sistemas absorbentes de oxígeno, tener en cuenta que si el alimento tiene un alto contenido acuoso ($a_w \geq 0.92$) y un pH superior a 4, puede desarrollarse la bacteria *Clostridium Botulinum*, el cual, en las condiciones antes descritas (incluido un ambiente anaerobio), puede producir una toxina altamente peligrosa.

1.II.2- Sistemas absorbedores o generadores de CO₂

El dióxido de carbono es formado, en algunos alimentos debido a reacciones de deterioro o respiración. Este gas ha de ser removido del envase para evitar daños en el producto alimenticio o destrucción del envase, si la presión interna alcanzada es suficientemente grande. Si bien el dióxido de carbono ejerce, en ciertas circunstancias, un efecto inhibitorio sobre el crecimiento microbiano (de ahí su utilización en sistemas de envasado con atmósferas modificadas), un exceso de este gas puede afectar negativamente al producto o disminuir el efecto inhibitorio sobre microorganismos de ciertos aditivos. Por lo tanto, algunos sistemas de envasado para la preservación de alimentos fueron desarrollados con el fin de remover, total o parcialmente, el CO₂.

El sustrato utilizado comúnmente para secuestrar el CO₂ es el hidróxido de calcio, el cual reacciona según la siguiente ecuación (Brody y col., 2001):



El óxido de calcio también reacciona con el CO₂. Sachets conteniendo esta sustancia son ampliamente utilizados en contenedores durante el traslado de frutas y verduras con atmósferas modificadas, evitando así que el CO₂ emitido por la respiración de estos productos fruti-hortícolas traiga problemas de disminución del pH o cambios en el color o sabor (ver también la sección de emisores/secuestrantes de etileno).

Los productos que hay en el mercado, generalmente combinan la absorción de CO₂ con la de O₂. Los sistemas que utilizan hierro como secuestrante de oxígeno también absorben CO₂, aunque la reacción se da preferentemente con el O₂.

Asociado a la utilización de atmósferas modificadas, se encuentran los sistemas generadores de CO₂. Los mismos utilizan, generalmente una mezcla de bicarbonato de sodio y ácido cítrico, los cuales al estar en contacto con agua reaccionan para producir CO₂. Un sistema utilizado en la década del '80 se basaba en que la carne al deteriorarse bioquímicamente, libera agua por contracción de las proteínas. El líquido reaccionaba con la mezcla de ácido cítrico y Na₂(CO₃)₂, ubicado debajo de la bandeja perforada donde estaba la carne, generando CO₂ a la misma velocidad a la cual el gas permeaba fuera del envase. Así se mantenía el nivel requerido de CO₂ para lograr el efecto preservante sobre la carne. Sin

embargo, algunos aspectos económicos relacionados con el proceso de fabricación no hicieron que este tipo de sistema de envasado perdurara en el tiempo.

1.II.3- Sistemas secuestrantes de etileno

El etileno o eteno (C_2H_4) es producido naturalmente por los vegetales y produce diferentes efectos fisiológicos sobre frutas y vegetales frescos. Al ser efectivo en concentraciones del orden de la parte por millón a parte por billón y ser sus efectos muy dependientes de la dosis aplicada, se la considera una hormona vegetal (Salveit, 1999) Este gas es producido naturalmente por los tejidos de plantas superiores pero también pueden producirlo algunas especies de bacterias, hongos y algas.

Los diversos efectos fisiológicos del etileno han sido exhaustivamente estudiados por varios autores (Abeles y col., 1992; Hopkins, 1995; Saltveit, 1999) Algunos de los efectos del etileno son aprovechados. Entre ellos se encuentra el “deverdizado” y homogenización del color de cítricos, o la maduración final de bananas, la maduración pareja de tomates o la floración de piñas. Sin embargo, generalmente, el etileno está asociado a una disminución en la calidad y tiempo de almacenamiento de muchas frutas y verduras.

El etileno acelera la respiración, la cual está generalmente asociada negativamente a la vida útil del producto. Por ejemplo, el espárrago o el brócoli, con tasas respiratorias muy altas tienen un tiempo en góndola bastante corto. Junto con el CO_2 producto de la respiración se pueden producir cantidades grandes de etileno, y menores cantidades de alcoholes, aldehídos y ésteres. Sin embargo la producción de etileno no está asociada directamente con la tasa respiratoria; por ejemplo, las manzanas y los kiwis producen grandes cantidades de etileno sin tener una tasa respiratoria alta y los espárragos que, como vimos, tienen una gran tasa respiratoria, no producen cantidades significativas de etileno. Cuando los productos frutihortícolas son afectados por el desarrollo microbiano o por daños mecánicos o químicos, aceleran el grado de producción de etileno, este efecto se conoce como estrés de etileno (*stress ethylene*).

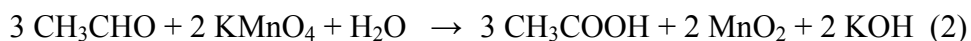
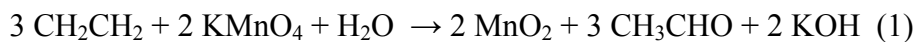
Al eliminar o disminuir la concentración de etileno en el ambiente, el grado de respiración decrece y se alarga la vida útil del producto³. Como regla general, para prolongar la “vida útil” y mantener una calidad aceptable visual y organoléptica, se requiere evitar la acumulación de etileno dentro del envase.

³ Excepto en frutos climatéricos durante el proceso de maduración, donde el efecto de la concentración de etileno en el ambiente es despreciable comparado al efecto de la concentración dentro del fruto (Saltveit, 1999).

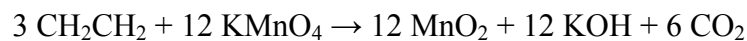
El doble enlace del etileno lo hace un compuesto muy reactivo, con posibilidad de ser alterado o degradado de varias formas. Esto genera una amplia gama de oportunidades para el desarrollo de productos comerciales para la remoción de este gas.

El etileno puede ser ab/adsorbido por numerosas sustancias, incluyendo silica gel, carbón activado, bentonitas, aluminosilicatos cristalinos, óxido de aluminio y polvo de ladrillo entre otros (Zagory, 1995). Algunos polímeros han demostrado capacidad de absorber etileno con la ventaja de poder ser regenerados y ser usados nuevamente luego de desorber el C₂H₄. Entre estos polímeros se encuentran el polietileno y el poliestireno, y monómeros como el propilenglicol, hexilenglicol o escualeno.

La tecnología de remoción de etileno más utilizada es mediante el uso de KMnO₄ impregnado sobre pellets o sólidos porosos de gran área superficial, tales como alúmina activada, vermiculita y silica gel (Vermeiren y col., 1999). Típicamente, estos productos contienen un 4-6% de KMnO₄ (Ahvenainen, 2003). La oxidación de etileno mediante KMnO₄, puede ser definida como un proceso en dos etapas. Inicialmente el C₂H₄ es oxidado a acetaldehído (CH₃CHO), el cual es luego oxidado a ácido acético (CH₃COOH). En una tercera etapa el ácido acético puede ser nuevamente oxidado a CO₂ y agua (Ahvenainen, 2003):



Combinando las ecuaciones 1-3, tenemos:



Cuando el MnO₄⁻ es reducido a MnO₂, cambia de color púrpura a marrón, lo cual es de utilidad para conocer el grado de “agotamiento” del sistema de absorción, el cual deberá estar separado físicamente del alimento debido a la toxicidad del KMnO₄.

Entre los sistemas que utilizan la propia película con secuestrante de etileno podemos encontrar los que tienen dispersos en la matriz polimérica algún polvo poroso (con poros entre 2 y 2.800 Å) finamente dividido, tales como zeolitas, arcillas o bentonitas. Este polvo es

sinterizado con una mínima cantidad de algún óxido metálico antes de ser agregado al material polimérico para ser extrusado. El tamaño de las partículas debe ser de al menos 200 mesh y estar presentes en no menos del 1% de la fracción en peso de la película. Si bien estos sistemas no presentan buenas propiedades ópticas (son generalmente opacos), combinan la capacidad de absorción de etileno con una buena permeabilidad al oxígeno, CO₂ y vapor de agua, permitiendo eliminar el C₂H₄ de dentro del envase, manteniendo el producto con una adecuada humedad (Brody y col., 2001).

1.II.4- Sistemas absorbedores o emisores de olores

La sorción de aromas del alimento por parte del material de envase, puede derivar en la pérdida del sabor e intensidades del gusto, llevando a cambios en el perfil de sabor del alimento envasado. Así, a este fenómeno denominado “scalping”, se lo asocia negativamente con la calidad del producto; sin embargo, puede utilizarse de un modo tal que mejore ciertas propiedades del producto absorbiendo selectivamente algunos olores o sabores indeseables. En este caso, la línea entre el uso de esta tecnología y las restricciones legales y morales es muy estrecha, ya que no se deben enmascarar pérdidas de calidad o frescura, o introducir cambios “engañosos” para el consumidor (Lopez Rubio, 2009).

Uno de los sistemas más estudiados es el que permite la reducción de la acidez en jugos de pomelo. Los causantes de este sabor ácido son los compuestos denominados naringina y limonina (una flavona glicosídica y una lactona triterpenoide, respectivamente). Mediante el uso de una película activa de acetato de celulosa (CA) en el interior del envase se ha podido reducir en un 60% la concentración de naringina en jugo de pomelo durante 15 días a 7 °C. Dicha película activa presenta inmovilizada en su superficie una enzima fúngica denominada naringinasa, la cual hidroliza la naringina a naringinina y prunina, los cuales no aportan acidez al producto. El contenido de limonina, también es reducido mediante la adsorción en la película de CA (Soares y Hotchkiss, 1998).

1.II.5- Sistemas liberadores de antioxidantes

Los procesos oxidativos se inician comúnmente en la superficie del alimento, por lo tanto, la utilización de envases que liberen antioxidantes es una propuesta muy interesante

para proteger los alimentos de la rancidez oxidativa en las primeras etapas del desarrollo. Un mecanismo de liberación lenta, también proveerá un continuo aporte de antioxidantes durante la vida útil del producto alimenticio, utilizando, así, menor cantidad del aditivo.

En 1969, W.R. Grace and Company patentaron la incorporación del antioxidante lipídico *n*-propil galato dentro de materiales plásticos de envase, tanto flexibles como termoformables (Brody y col., 2001). El desarrollo, que en realidad hacía foco en la reducción de la permeabilidad al O₂, fue propuesto para poliolefinas tales como polietileno o polipropileno y especialmente para cloruro de polivinilideno (PVdC o Saran[®]), en el cual el antioxidante podía ser incorporado dentro de “sandwichs” de dos o tres capas de la película de plástico. En dicha patente también se citan a los antioxidantes butil hidroxi anisol (BHA), BHT y ácido dihidroguarético, entre otros, con preferencia por el *n*-propil galato (Brody y col., 2001), los cuales fueron incorporados en la superficie interior de la película a partir de una solución, en la que se utilizó como solvente propilen glicol, glicerol o aceites comestibles. El antioxidante en el solvente era luego “atrapado” entre dos capas de la película.

En 1988, el Dr. Joseph Miltz y sus colaboradores (Miltz y col., 1998) demostraron que incorporando BHT en una película de HDPE, la vida útil del cereal de avena envasado fue incrementada. También se comprobó que la aplicación del antioxidante en la película plástica del envase fue más efectiva que agregar la misma cantidad del aditivo directamente en el producto envasado. Otros muchos trabajos aportan datos sobre el uso del BHT como aditivo incorporado a diferentes sistemas de envasado, con la intención de obtener sistemas de envasado activo (Jongjareonrak y col., 2008; Soto-Cantu y col., 2008)

Recientemente, ha habido un creciente interés en la utilización de antioxidantes naturales en reemplazo de los aditivos sintéticos, por tal motivo, se ha visto incrementado el número de publicaciones referidas al uso de antioxidantes naturales como compuestos activos de películas poliméricas sintéticas o provenientes de fuentes naturales. Entre ellos se puede citar el trabajo de Jongjareonrak y col. (2008), donde se evalúan y comparan películas de proteína de pescado aditivados con BHT y α -tocoferol; el de Nerín y col. (2008) donde utilizan extracto de romero como agente activo antioxidante en películas de polipropileno; se puede mencionar asimismo el trabajo de Lee y col. (2004) en el cual se utiliza una mezcla de α -tocoferol y nisina para conferirle propiedades antioxidantes y antimicrobianas a un copolímero de acetato de vinilo-etileno sobre papel.

1.II.6- Sistemas antimicrobianos

Como dijimos anteriormente, la mayoría de los alimentos son perecederos, y su deterioro viene dado por procesos químicos y biológicos. El desarrollo de microorganismos es el mayor problema de deterioro en alimentos, ya que además de la disminución de la vida útil del producto, puede causar daños en la salud de los consumidores.

El deterioro microbiano en los productos alimenticios es causado por una gran diversidad de bacterias, levaduras y hongos, las cuales se desarrollarán en mayor o menor medida según las propiedades fisicoquímicas y nutricionales del producto (pH, a_w , presencia de O₂, nutrientes disponibles).

El envasado antimicrobiano es aquel sistema capaz de eliminar o inhibir el desarrollo de microorganismos patógenos o deteriorativos que puedan afectar al alimento envasado. Para lograr esto es necesario introducir un agente antimicrobiano.

El envasado antimicrobiano puede tomar diferentes formas; incluyendo la adición de sachets conteniendo agentes antimicrobianos volátiles, incorporando agentes volátiles y no-volátiles directamente dentro del polímero, mediante la inmovilización del compuesto activo al polímero a través de enlaces covalentes, o utilizando polímeros inherentemente antimicrobianos (Appendini y Hotchkiss, 2002).

1.II.6.1- Adición de sachets conteniendo agentes antimicrobianos

Dentro de esta categoría se encuentran algunos sistemas ya mencionados, como ser los sistemas adsorbedores de oxígeno, que cumplen una función antimicrobiana “indirecta”. En este grupo también aparecen los secuestrantes de humedad y, con una acción más “directa”, los emisores de etanol. Estos últimos, por la cantidad de etanol liberado serán útiles solo en productos con a_w baja ($< 0,92$), como productos de panadería o pescado seco, para el control de hongos (Smith y col., 1995). Se deberá tener en cuenta a la hora de utilizar estos sistemas el olor característico del etanol.

1.II.6.2- Incorporación de los agentes antimicrobianos en el polímero

El crecimiento exponencial de patentes y artículos publicados en los últimos años sugiere que la incorporación de agentes antimicrobianos a películas poliméricas para su uso en el envasado de alimentos es un foco de interés para muchos grupos de investigación y desarrollo alrededor del mundo.

En general, varios factores deben ser considerados al desarrollar una película antimicrobiana (Brody y col., 2001):

- ¿Cuál es el espectro de microorganismos contra los cuales el envase debe ser efectivo?
- ¿Cuáles son los efectos de los aditivos incorporados sobre las propiedades físicas y mecánicas del material plástico?
- ¿La actividad antimicrobiana se basa en una reducción de la tasa de crecimiento microbiano o efectivamente causa la muerte celular?
- ¿En que cantidad migrará el agente antimicrobiano al alimento y cuales son, de haberlos, los parámetros regulatorios y toxicológicos a tener en cuenta?
- ¿Cuál es el efecto de la composición del alimento (pH, a_w , contenido de proteínas y glucosa, etc.) sobre la acción antimicrobiana del agente incorporado?

Desde el momento en que la contaminación y el desarrollo microbiano ocurren inicialmente en la superficie del producto envasado, es importante tener en cuenta es la solubilidad del agente antimicrobiano en el alimento, ya que si es muy alta, el aditivo migrará hacia el interior del producto y la concentración en la superficie podría no ser efectiva.

Se han incorporado sustancias antimicrobianas GRAS (generalmente reconocidas como seguras, por sus siglas en inglés), no-GRAS y “naturales”, en soportes de papel, termoplásticos y termorrígidos, y se los ha evaluado contra una gran variedad de microorganismos, desde bacterias patógenas hasta hongos (Tabla 1.I.2.6.1) (Brody y col., 2001).

De todos los agentes antimicrobianos propuestos, las zeolitas sustituidas con plata son las más usadas como aditivos para envases destinados a la industria de alimentos, especialmente en Japón. Estas zeolitas sustituidas (donde se intercambian iones Na^+ por iones Ag^+) son co-extruidas en polímeros tales como PE, PP o nylon en concentraciones de 1 a 3 %, formando una capa de unos 3 - 5 μm . Cuando los microorganismos entran en contacto con la superficie interna del plástico toman los iones plata de la zeolita, los cuales causan errores en algunos procesos metabólicos y los organismos mueren. La presencia de un 1% de Ag-zeolita en polietileno es suficiente para reducir el recuento microbiano de la superficie del plástico de 10^5 cel/ml a 10 cel/ml en 24 horas (Brody y col., 2001).

La combinación de dos o más agentes antimicrobianos también ha sido estudiada. Padget y col.. (2000) analizaron el efecto, sobre algunas bacterias Gram (-), de diferentes

antimicrobianos, efectivos contra bacterias Gram (+), cuando se agregaba un agente quelante como el EDTA.

Otros antimicrobianos de uso común como aditivos alimentarios han sido incluidos en diferentes polímeros para su estudio como envases activos. Entre ellos encontramos varios ácidos orgánicos de cadena corta (propiónico, sórbico, acético, entre otros) y sus sales, sulfitos, nitritos, antibióticos, alcoholes y bacteriocinas (Tabla 1.II.6.2.1). Por ejemplo, el ácido sórbico y su sal de potasio, han sido estudiados como agentes antimicrobianos en el envasado de quesos adicionándolos en la capa de cera superficial (Han, 2000); también se los ha incluido en papel encerado (Ghost, 1973), películas proteicas para el envasado de alimentos de humedad intermedia (Torres, 1985), películas de k-carragenanos (Choi y col. (2005), películas de LDPE (Han, 1996), películas de polietileno co-extruído con ácido metacrílico (Weng, Chen y Chen, 1999), entre muchos otros.

Una aplicación muy interesante de los recubrimientos antimicrobianos, es la que aportan los polímeros comestibles al ser aplicados para la conservación de frutas y hortalizas. Existen en la Argentina algunos grupos de investigación estudiando este tipo de tecnología (García y col., 2001).

**Tabla 1.II.6.2.1 Diferentes estudios de envases antimicrobianos
(Adaptado de Brody y col., 2001)**

| Agente Antimicrobiano | Material de envase | Alimento - Sustrato | Referencia |
|-------------------------------|--------------------|---------------------|---|
| Acidos orgánicos | | | |
| Sorbato de potasio | LDPE | Queso | Han (1996) |
| | LDPE | Medio de cultivo | Han y Floros (1997) |
| | MC/ácido palmítico | Medio de cultivo | Rico-Pena y Torres (1991) |
| | MC/HPMC/ác. graso | Medio de cultivo | Vojdani y Torres (1990) |
| | MC/quitosano | Medio de cultivo | Chen y col.. (1996) |
| | Almidon/glicerol | Pechugas de pollo | Baron y Summer (1993) |
| | Almidon/sorbitol | Frutillas | García y col.. (2001) |
| Sorbato de calcio | CMC/papel | Pan | Ghosh y col.. (1973, 1977) |
| Acido propiónico | Quitosano | Agua | Ouattara y col.. (1999) |
| Acido acético | Quitosano | Agua | Ouattara y col.. (1999) |
| Acido benzoico | PE-co-MA | Medio de cultivo | Weng y col.. (1997) |
| Benzoato de sodio | MC/quitosano | Medio de cultivo | Chen y col.. (1996) |
| Anhídrido sórbico | PE | Medio de cultivo | Weng y Chen (1997), Weng y Hotchkiss (1992) |
| Anhídrido benzoico | PE | Filet de pescado | Huang y col.. (1997) |
| Fungicida/bacteriocina | | | |

| | | | |
|-----------------------------------|-----------------------|------------------|------------------------------|
| Benomil | Ionómero | Medio de cultivo | Halek y Garg (1989) |
| Imazalil | LDPE | Ají | Miller y col.. (1984) |
| | LDPE | Queso | Weng y Hotchkiss (1992) |
| Nisina | Silicio | Medio de cultivo | Deaschel y col.. (1992) |
| | SPI, proteína de maíz | Medio de cultivo | Padget y col.. (1998) |
| | PE | Medio de cultivo | Cutter y col.. (2001) |
| | PE | Carne | Siragusa y col.. (1999) |
| Nisaplin/Lacticina 3147 | Papel, PE:PA | Medio de cultivo | Scannell y col.. (2000) |
| Péptidos/proteínas/enzimas | | | |
| Lisozima | PVOH, nylon, CA. | Medio de cultivo | Appendini y Hotchkiss (1996) |
| | SPI, proteína de maíz | Medio de cultivo | Padget y col.. (1998) |
| Glucosa oxidasa | Alginato | Pescado | Field y col.. (1986) |

1.II.6.3- Adsorción de los antimicrobianos en la superficie del polímero.

Los antimicrobianos que no soportan las condiciones de procesamiento de los plásticos, pueden utilizarse recubriendo los mismos después de ser formados. Por ejemplo las películas comestibles han sido utilizado como portadores de antimicrobianos y aplicados como recubrimientos en materiales de envase o el propio alimento (Appendini y Hotchkiss, 2002). Algunos ejemplos son el agregado de nisina en metilcelulosa recubriendo películas de polietileno (Cooksey, 2000) y la utilización de resinas poliamidas para mejorar la compatibilidad entre la superficie de algunas poliolefinas y bacteriocinas (An y col., 2000).

Manipulando los solventes y/o la estructura del polímero se puede mejorar la adsorción de los compuestos antimicrobianos. Weng y col. (1999) modificaron una película de co-polímero de PE y acrilato de metilo (MA) con NaOH y acetona, logrando una mejor absorción y difusión de los ácidos sórbico y benzoico comparados con las películas sin tratar.

1.II.6.4- Inmovilización de los antimicrobianos en la superficie del polímero.

Cuando se pretende liberar un compuesto desde el material de envase hacia el alimento envasado hay, al menos en Europa, un marco legal que todavía no es muy claro. Es por eso que la utilización de materiales poliméricos con los agentes antimicrobianos unidos químicamente, que no necesiten migrar para ser efectivos, presentan un gran interés (Conte y col., 2007). Este tipo de inmovilización requiere la presencia de grupos funcionales reactivos tanto en el antimicrobiano como en el polímero (Appendini y Hotchkiss, 2002). Dentro de los primeros se encuentran péptidos, enzimas, poliaminas y ácidos orgánicos. Al utilizar este tipo

de compuestos es necesario considerar los cambios conformacionales y posible desnaturalización por solventes, resultando en una menor actividad por unidad de área.

Appendinni y Hotchkiss (2001) estudiaron la utilización de péptidos inmovilizados en poliestireno mediante la técnica de síntesis de péptidos en fase sólida⁴ (SPPS, por sus siglas en inglés) y su acción frente a diferentes microorganismos comúnmente presente en alimentos. El poliestireno modificado superficialmente tuvo acción antimicrobiana en un modo dependiente de la concentración y del tiempo, contra gran cantidad de bacterias, hongos y levaduras suspendidos en buffer fosfato y creciendo en un medio nutritivo.

1.II.6.5- Utilización de polímeros inherentemente antimicrobianos

Algunos polímeros o macromoléculas poseen naturalmente efecto antimicrobiano y han sido utilizados como películas y recubrimientos. Tal es el caso de los policationes quitosano y poli-L-lisina, los cuales, a través de sus grupos amino cargados, interactúan con algunos constituyentes de la pared celular causando la ruptura de constituyentes intracelulares (Appendini y Hotchkiss, 2002). El quitosano ha sido estudiado como película antimicrobiana en numerosas aplicaciones. Se ha propuesto también algún polímero acrílico como material de envase antimicrobiano. Pardini (1987), patentó la utilización de un co-polímero basado en un acrílico modificado con una amina protonada, para incrementar la vida útil de frutas y vegetales.

Otra posibilidad es la de modificar físicamente el polímero para otorgarle propiedades antimicrobianas. Se ha reportado la potencial acción antimicrobiana de poliamidas tratadas con radiación UV. Posiblemente esta acción se deba a un incremento en la concentración de aminas en la superficie de la película (Hagelstein y col., 1995).

1.III- Aspectos generales de los poliuretanos

Los poliuretanos son sistemas poliméricos formados a partir de la reacción entre un poliisocianato y un polialcohol. Según las propiedades finales requeridas para el producto, es posible modificar la composición, realizar diversas combinaciones, y elegir entre una gran variedad de materias primas, haciendo a estos sistemas muy versátiles industrialmente.

Los poliuretanos han sido desarrollados en los últimos 70 años y en la actualidad son requeridos para una gran variedad de aplicaciones, ya sea en forma de espumas, elastómeros o

⁴ En esta técnica el péptido es “construido” directamente en la resina, protegiendo así los grupos funcionales aminoacídicos.

recubrimientos. Entre ellas podemos citar industrias tan disímiles como la de las pinturas, la automotriz, de colchones, construcción, biomédicas y muchas más.

1.III.1- Poliuretanos en la industria alimenticia

Los principales usos de los sistemas poliuretánicos en la industria alimenticia son en la actualidad dos:

- Espumas, para el transporte y aislación térmica del producto (casi siempre como envase secundario o terciario; o sea, sin entrar en contacto con el alimento)
- Adhesivos para pegar las diferentes capas en los envases multilaminados. En este caso se han empezado a utilizar adhesivos dispersados en agua o con alto contenido de sólidos.

Dentro de los adhesivos poliuretánicos se pueden diferenciar dos grandes grupos:

- Adhesivos monocomponentes

A este grupo pertenecen los adhesivos poliuretánicos termoplásticos, los cuales se obtienen a partir de la reacción de un poliéster (menos frecuentemente, poliéter), un isocianato (por lo general diisocianato de difenilmetano, MDI) y un extensor de cadena. Estos productos tienen normalmente bajo contenido de grupos isocianato libres y son, por lo tanto, poco peligrosos si se los utiliza correctamente.

- Adhesivos bicomponentes

Están constituidos por dos “partes” que se mezclan en el momento en que se va a aplicar al sustrato. El primer componente está constituido por una variedad de polímeros que contienen grupos con hidrógenos reactivos y el segundo componente es un isocianato reactivo, pudiendo ser este alifático o aromático.

A nivel industrial los más utilizados son los adhesivos en base solvente, sin embargo, los productos en base acuosa o con alto contenido de sólidos están siendo empleados cada vez más frecuentemente.

En la industria del envase, los adhesivos poliuretánicos son utilizados para unir las diferentes capas de un multilaminado. Dentro de este rubro existen en la actualidad productos en base acuosa que cumplen con las normativas de la FDA para su utilización en envases para alimentos secos, bolsas para hervir, para microondas, bolsas de pie y aplicaciones de retorta de aluminio (Mitsui Chemicals America Inc., 2011)

Las dispersiones acuosas de poliuretano, cuya tecnología continúa en amplio desarrollo, se están volviendo cada vez más importantes desde su entrada al mercado internacional hace unos 25 años. Como muchos otros materiales poliméricos, los poliuretanos convencionales no son compatibles con el agua, por tal razón son necesarias algunas modificaciones en el proceso de producción de modo de hacer posible la generación de una dispersión acuosa.

Además de un menor costo, las dispersiones acuosas de poliuretano, a diferencia de las resinas tradicionales, son no-tóxicas, no-inflamables y no-contaminantes. Durante el proceso de secado solamente se evapora agua, contrario a lo que sucede con las resinas poliuretánicas diluidas en solventes orgánicos, en la cual los vapores liberados durante su aplicación son tóxicos, contaminantes e inflamables. A pesar de las excelentes propiedades de los poliuretanos dispersados en agua, no se han encontrado en el mercado envases con poliuretano en forma de película, ya sea como única película o formando parte de un multilaminado. Seguramente esto es debido a su alto costo, especialmente del componente isocianato.

Años atrás, el paso a grandes dimensiones de producción de poliuretano presentaba muchos inconvenientes, principalmente por la alta reactividad de los grupos isocianatos hacia varias impurezas, entre ellas el agua. Estas dificultades, sin embargo, se han superado en gran medida y el proceso puede ser controlado (Meincken y col., 2006). Dentro de las ventajas de estos materiales se incluyen una baja tasa de transmisión al vapor de agua, un buen control del tamaño de las partículas, excelentes propiedades de formación de película, estabilidad térmica, química y a la abrasión. Además, no son tóxicos y son “amigables” con el medio ambiente. Al poder ser hechos “a medida” para satisfacer demandas específicas, resulta un material muy interesante para el uso en la industria del envase en general y de alimentos en particular.

1.III.2- Legislación sobre poliuretanos en contacto con alimentos

El Código Alimentario Argentino (CAA), acepta la utilización de poliuretanos como materiales para entrar en contacto con alimentos, fijando un valor límite de composición (LC) de 1 ppm de isocianato libre y estableciendo los monómeros permitidos para la fabricación de estos materiales poliméricos.

Los diisocianatos que están aprobados para su uso en envases y utensilios para entrar en contacto con alimentos son los siguientes:

- 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI)
- 4,4'-di-isocianato de dicitlohexilmetano (H₁₂MDI)
- 4,4'-di-isocianato de 3,3'-dimetil difenilo (TODI)
- 4,4'-di-isocianato de éter difenílico
- 2,4'-di-isocianato de difenilmetano (MDI)
- 4,4'-di-isocianato de difenilmetano (MDI)
- di-isocianato de hexametileno (HDI)
- 1,5-di-isocianato de naftaleno (NDI)
- 2,4-di-isocianato de toluileno (*p*-TDI)
- 2,6-di-isocianato de toluileno (*m*-TDI)
- 2,4-di-isocianato de toluileno, dimerizado

Si bien los más utilizados, por su bajo costo relativo y buenas propiedades, son el TDI y el MDI, presentan la desventaja de, por sus características aromáticas, dar lugar en ciertas condiciones a aminas aromáticas primarias (PAA, por sus siglas en inglés), las cuales presentan efectos tóxicos (Oh y col., 1997; Benigni y Passerini, 2002). Se ha demostrado la migración de las PAA desde envases laminados hacia alimentos y simulantes, por ejemplo en materiales multi-laminados conteniendo cantidades residuales de isocianatos aromáticos no polimerizados provenientes de los adhesivos poliuretánicos utilizados (Oh y col., 1997). El CAA acepta un límite de migración de las aminas aromáticas primarias, calculadas como clorhidrato de anilina de 50 mg/kg de simulante del alimento, sin embargo en la legislación europea se prohíbe la migración de estos compuestos. La tendencia actual es la de reducir la utilización de estos monómeros para aplicaciones en la industria alimentaria. El amarilleo de los poliuretanos producidos a partir de isocianatos aromáticos es otra desventaja para su uso como películas o recubrimientos transparentes.

Dentro de los diisocianatos alifáticos, debido a su gran transparencia y buenas propiedades mecánicas, el IPDI y H₁₂MDI son los más adecuados para su utilización como películas o recubrimientos. El IPDI se encuentra normalmente disponible comercialmente como una mezcla 75:25 de los isómeros *E* y *Z*. Los dos grupos –NCO que posee pueden sufrir reacciones selectivas ya que uno está unido a un átomo de carbono primario alifático, y el otro está enlazado a un átomo de carbono secundario cicloalifático. La estructura cicloalifática no es afectada por la radiación UV, por lo cual los productos derivados de este monómero producen recubrimientos que no se amarillean, y presentan excelente durabilidad. El IPDI fue recientemente incluido en las Listas Positivas del CAA para su uso como recubrimiento, y fue el isocianato seleccionado para este trabajo.

En cuanto al polioliol, para las dispersiones acuosas de poliuretano, principalmente se utilizan dioles de tipo poliéster o poliéter, aunque también pueden utilizarse otros polímeros hidroxilados tales como polioéteres, poliaminoésteres, poliacetales, policarbonatos, polisiloxanos, poliolefinas y polibutadieno di-hidroxilado.

Los poliuretanos a base de poliésteres presentan, en general, mayor resistencia a la abrasión, al calor y a los agentes químicos, aunque son más susceptibles a la degradación microbiológica. Los poliuretanos a base de poliéteres presentan menor costo, mayor flexibilidad a baja temperatura, mayor resiliencia, alta resistencia a la hidrólisis y mayor biocompatibilidad. Uno de los poliéteres más ampliamente utilizados en la síntesis de poliuretanos acuosos es el poli(propilenglicol), el cual está presente en las Listas positivas del CAA y es del tipo que se seleccionó para la realización de este trabajo.

1.III.3- Química de los Poliuretanos

Los poliuretanos son sintetizados mediante una reacción de poliadición en etapas a partir de poliisocianatos y polioles. Estos compuestos deben tener una funcionalidad mayor o igual a dos y pueden ser moléculas discretas o polímeros. La unión de los mismos da lugar al llamado enlace uretano. La Figura 1.III.3.1 muestra una reacción general de obtención de un poliuretano lineal a partir de un diol y de un diisocianato.

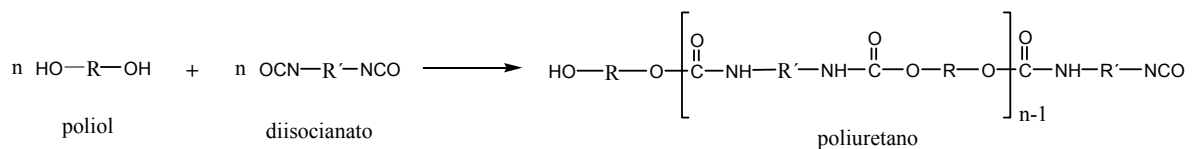


Fig 1.III.3.1- Representación esquemática de la síntesis de un poliuretano.

Para tener un mejor control del sistema, generalmente se agrega un pequeño exceso de uno de los monómeros a fin de obtener un pre-polímero con cadenas más cortas, con grupos terminales -NCO u -OH reactivos. Luego, el peso molecular de las cadenas es aumentado a través de la unión sucesiva de estas, llevado a cabo por un agente denominado extensor de cadena. Este compuesto suele ser una molécula pequeña di o trifuncional. Si se utiliza un compuesto hidroxilado (-OH), se obtendrá un poliuretano propiamente dicho, mientras que si se utiliza una amina (-NH₂), el producto final será un poli(uretano-urea) (Fig 1.III.3.2).

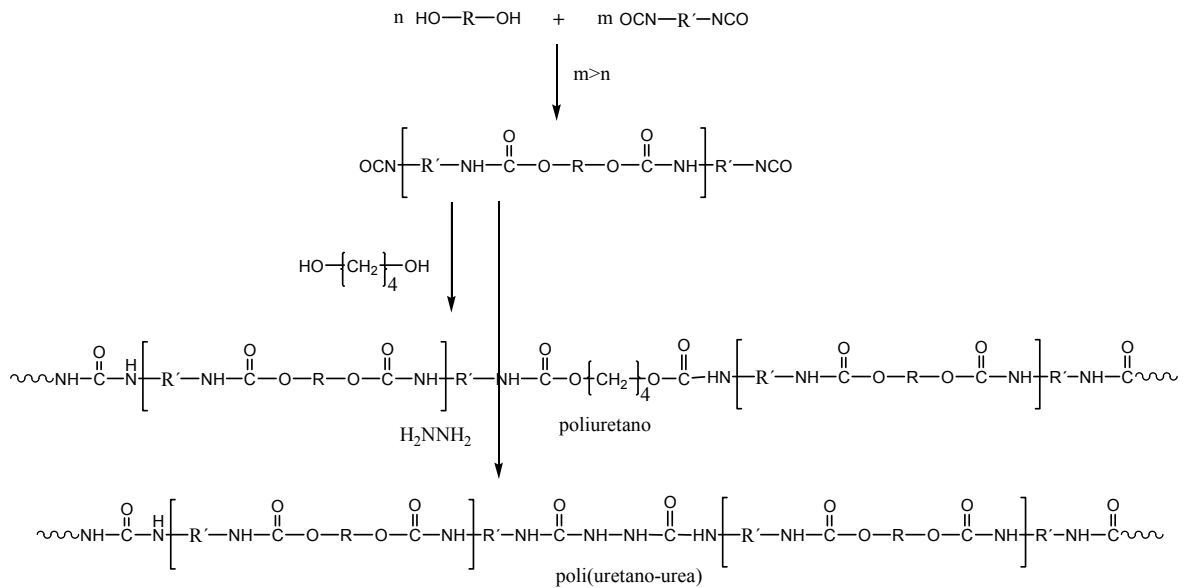


Fig 1.III.3.2- Representación esquemática de la síntesis de un poliuretano y de un poli(uretano-urea).

Como se dijo anteriormente, la variedad de materias primas a utilizar es muy amplia. Así, los monómeros hidroxilados (polioles) pueden ser de bajo peso molecular (1,4-butanodiol), polímeros sintéticos (como poliéteres, poliésteres, polibutadienos hidroxilados, etc.), o polímeros naturales (celulosa, quitosano, aceites naturales, etc.). Los poliisocyanatos pueden ser aromáticos, aromáticos-alifáticos, alifáticos y cicloalifáticos.

1.IV- Aditivos alimentarios empleados

1.IV.1-Aditivos antioxidantes

Una sustancia puede actuar como antioxidante en una variedad de formas, por ejemplo, por unión competitiva con el oxígeno, por retardo de la etapa de iniciación, por bloqueo de la propagación, destruyendo o uniendo radicales libres, por inhibición de los catalizadores, por estabilización de los hidroperóxidos, etc. Los compuestos antioxidantes pueden ser clasificados como primarios o secundarios, según la función que cumplan. Dentro del primer grupo se encuentran los fenoles impedidos (hindered phenols), los cuales actúan como secuestrantes de oxígeno, dadores de hidrógeno o rompiendo la reacciones de propagación (Dopico-García y col., 2003).

Uno de los principales grupos de sustancias antioxidantes son los compuestos fenólicos naturales o sintéticos. Varios fenoles naturales (derivados del catecol, taninos, gosipol, ácido gálico) y los tocoferoles son poderosos antioxidantes. Los antioxidantes

fenólicos sintéticos aprobados para su empleo en alimentos incluyen al butil hidroxianisol (BHA), butil hidroxitolueno (BHT), galato de propilo (PG) y terbutil hidroquinona (TBHQ).

1.IV.1.1- Butil Hidroxitolueno (BHT)

El 2,6-Di-ter-butil-p-cresol (butil hidroxitolueno o BHT, Fig. 1.IV.1.1.1) puede ser producido por dibutilación de p-cresol o la butilación en dos etapas de una mezcla de m-/p-cresol, incluyendo la separación por destilación fraccionada del BHT y el 4,6-Di-ter-butil-m-cresol. Por recristalización se obtiene la pureza deseada, hasta el grado alimenticio (99,8%).

El BHT es utilizado como antioxidante en muchas aplicaciones y en una gran variedad de industrias. Es un aditivo común en los combustibles provenientes del petróleo, en lubricantes, ceras, gomas naturales y sintéticas, pinturas, plásticos y elastómeros; a los cuales los protege de la oxidación durante la elaboración y el almacenamiento prolongado.

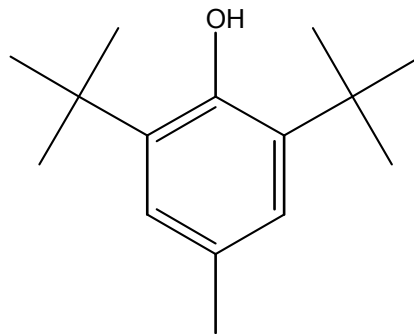


Fig. 1.IV.1.1.1- Estructura química de BHT

El BHT ha sido reconocido como aditivo alimenticio inocuo en la mayoría de los países. Se lo emplea en concentraciones de hasta 200 ppm sobre base de grasa, solo o en mezclas con BHA y TBHQ, aunque las regulaciones actuales intentan disminuir su uso en la mayor medida posible y su reemplazo progresivo por sustancias naturales equivalentes.

La estabilidad del radical libre del antioxidante fenólico se explica en base a la resonancia electrónica del fenóxido del siguiente modo:

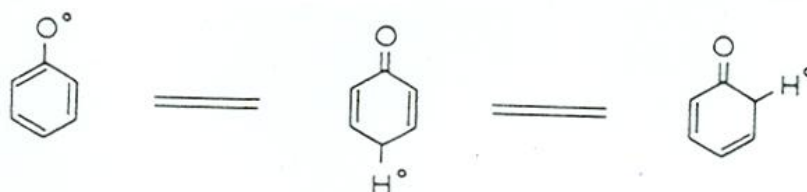


Fig. 1.IV.1.1.2- Resonancia electrónica del radical fenóxido

Los grupos butílicos terciarios unidos al BHT aumentan en cierto grado la estabilidad del radical fenóxido correspondiente, mediante la introducción de un impedimento estérico, que evita su interacción con las moléculas de los lípidos en la etapa de propagación.

1.IV.1.2- α -Tocoferol

El α -tocoferol es el compuesto mayoritario presente en la Vitamina E y, en algunos casos, los dos términos son utilizados como sinónimos. Está presente principalmente en una gran variedad de productos vegetales, pero también se lo encuentra en productos de origen animal. Presenta en su estructura (Fig 1.IV.1.2.1) un anillo cromano (trimetilhidroquinona) y una cola que contiene cuatro unidades de isopreno, llamado grupo fitilo.

Como se mencionó anteriormente, la utilización de este compuesto en reemplazo de algunos antioxidantes sintéticos, se está volviendo una práctica cada vez más común, tanto

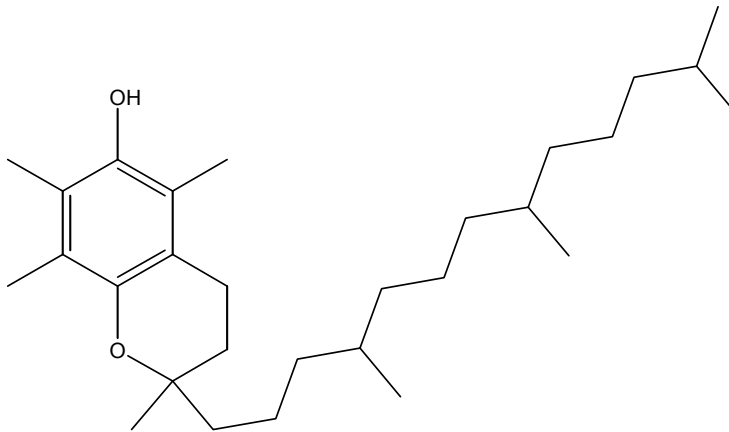


Fig. 1.IV.1.2.1- Estructura química del α -tocoferol

en la industria alimenticia como en la de envases, debido a la excelente performance del α -tocoferol durante el procesamiento de materiales plásticos.

A primera vista hay cuatro diferencias principales entre los dos antioxidantes que le confieren propiedades diferentes, tanto en sus propiedades físico-químicas como respecto a su acción antioxidante (Breese y col., 2000):

* El α -tocoferol tiene una larga cola alifática, mientras que el BHT tiene solo un grupo metilo en posición *para* respecto del -OH.

- * El α -tocoferol tiene grupos metilenos (en lugar de grupos *t*-butilo en el BHT) que rodean el grupo -OH
- * El α -tocoferol tiene un oxígeno en posición *para* respecto del -OH
- * El α -tocoferol está sustituido en las posiciones 3- y 5-.

1.IV.2- Aditivos antimicrobianos

1.IV.2.1- Sorbato de potasio (PS)

El sorbato de potasio es uno de los conservantes de alimentos de uso más extendido. Se lo utiliza en productos lácteos, cárnicos, pescado y productos de panadería entre otros, como inhibidor de levaduras, hongos y bacterias. Es eficaz en la mayoría de los alimentos en un intervalo de concentraciones de 0,05 - 0,3 % en peso. Aunque su actividad es mayor a bajos valores de pH, el sorbato de potasio es efectivo a valores de pH tan altos como 6.5. La estructura química del PS puede verse en la Fig. 1.IV.2.1.1. Es una cadena recta que presenta dos insaturaciones conjugadas en los carbono 2 y 4

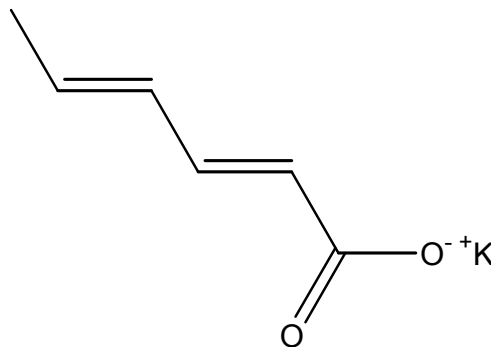


Fig. 1.IV.2.1.1- Estructura química de sorbato de potasio (PS)

El sorbato de potasio es especialmente eficaz frente a hongos y levaduras, sin embargo se ha demostrado su actividad frente a *Clostridium botulinum*, *Staphilococcus aureus* y *Salmonella sp.*

1.IV.2.2- Acido etilendiaminotetracético (EDTA), sal disódica.

El EDTA (Fig. 1.IV. 2.2.1) es utilizado en infinidad de aplicaciones en la

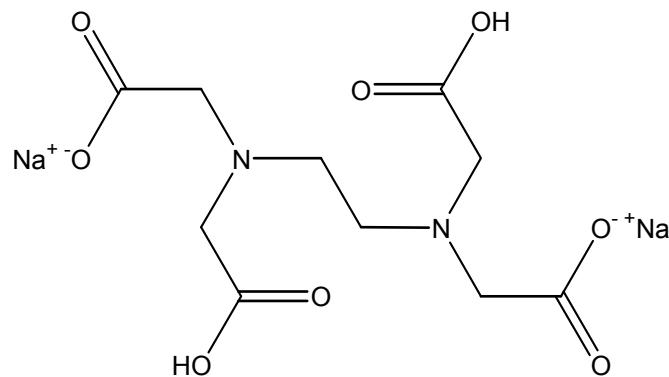


Fig. 1.IV.2.2.1- Estructura química de la sal disódica del EDTA

industria alimentaria, principalmente por su capacidad para quelar diferentes metales. Esta propiedad lo convierte en un compuesto activo frente a hongos y bacterias, principalmente, Gram (-). El EDTA es un potente inhibidor de enzimas dependientes de metales y es utilizado en algunos inhibidores comerciales de proteasas; funciona quelando metales como el zinc y el plomo, indispensables para la catálisis de algunas enzimas (Cruz-Hernández y col., 2006).

Se lo utiliza generalmente combinado con otros compuestos, donde ha mostrado una gran capacidad de sinergia con antioxidantes y antimicrobianos.

1.V- Migración en alimentos

Todos los envases plásticos, aparte del polímero “base”, contienen un número de otras sustancias agregadas deliberadamente durante la manufactura y procesamiento del mismo o de forma no-intencional en forma de residuos de la polimerización. El propio polímero, al ser de alto peso molecular, inerte y con solubilidad limitada en sistemas acuosos o grasos, es difícil que se transfiera al alimento en una cantidad significativa. El interés de la “*seguridad en el uso de envases plásticos*” radica principalmente en la posible toxicidad de otros constituyentes de bajo peso molecular, presentes en el envase final y que pueden migrar al producto alimenticio durante el almacenamiento.

Como se dijo anteriormente estos compuestos no deseados pueden provenir de dos fuentes:

- 1) **Residuos de la polimerización**, incluyendo monómeros, oligómeros, catalizadores, solventes, emulsificantes y agentes de mojado, impurezas, inhibidores y productos de descomposición o de reacciones laterales.

- 2) **Aditivos del proceso**, tales como antioxidantes, agentes antibloqueo, agentes antiestáticos, estabilizadores térmicos y UV, plastificantes, lubricantes, pigmentos, cargas, fungicidas, entre otros.

Estos pueden ser agregados para facilitar el proceso o para mejorar las propiedades y estabilidad del producto final, y pueden estar presentes en cantidades variables, desde unas pocas partes por millón hasta porcentajes cercanos a la unidad. Desde el momento en que los compuestos del primer grupo son introducidos inadvertidamente, la única forma de reducir su contenido es mediante la optimización del proceso de polimerización.

La migración de aditivos desde los materiales de envase en contacto con alimentos hacia el producto alimenticio, ha tomado mucha importancia desde principios de los 80's. Este creciente interés ha sido atribuido a la demostración del efecto carcinogénico en roedores y los potenciales efectos estrogénicos en humanos, revelados por varios estudios toxicológicos sobre plastificantes de uso común en la industria del envase. Esta incidencia indica que el envase mismo puede representar una fuente de contaminación a través de la migración de diferentes sustancias hacia el alimento. Así, las autoridades regulatorias alrededor del mundo han reconocido que es necesario controlar estos aspectos, y existe en muchos países una legislación extensa y en constante actualización sobre estos temas (Laua y Wong, 2000).

Los procesos de migración dependen de varios factores. Además de la temperatura y del tamaño molecular de la especie que migra (migrante), la estructura química y polaridad de cada compuesto condicionan su difusión a través de la masa polimérica, razón por la cual moléculas diferentes (plastificantes y antioxidantes por ejemplo) se comportan de forma muy distinta en el mismo material, y por tanto, presentan migraciones muy diferentes. También la naturaleza del polímero en el que difunden (grado de cristalinidad, densidad, etc) influye en el proceso de migración. En consecuencia, no puede establecerse un patrón general que permita evaluar la migración específica en todas las moléculas y en todos los polímeros existentes (Nerín, 2002).

Katan (1996) ha definido la *migración* como “la transferencia de masa de una fuente externa al producto envasado mediante un proceso submicroscópico”.

Las consecuencias básicas de dicha migración son, básicamente:

- En el *envase*, alteración de las propiedades físico-químicas y mecánicas del material de envase por pérdida de componentes presentes inicialmente en el mismo
- En el *producto envasado*, cambios en la composición, por la incorporación de sustancias “migrantes” que pueden afectar sensiblemente sus características sensoriales modificando su calidad y aceptación comercial, o que, en algunos casos, son de carácter tóxico para el organismo humano, limitando su aptitud para el consumo.

El primer aspecto puede tener algún interés tecnológico por afectar la estabilidad del envase, pero no tiene incidencia en la calidad y salubridad del alimento envasado, como sí puede tener la incorporación al mismo de componentes del material por migración (Catalá y Gavara, 2002)

1.V.1- Mecanismos de la migración

Los mecanismos básicos de la migración en los materiales poliméricos han sido ampliamente estudiados (Catalá y Gavara, 2002). El proceso global se desarrolla en tres etapas: difusión del migrante en la matriz polimérica, disolución en la interfase envase-alimento y dispersión en el alimento. Los conceptos básicos sobre estas etapas se desarrollan a continuación.

1ª etapa. Difusión del migrante

Esta primera etapa tiene lugar en las áreas amorfas de la matriz polimérica y está controlada por el proceso de transferencia de masa del migrante a través de espacios libres transitorios originados por el movimiento browniano de las cadenas poliméricas.

En este proceso es importante la temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero, el cual determina la movilidad de las moléculas del mismo. Por debajo de la T_g , las cadenas de encuentran en estado vítreo, y la posibilidad de que una molécula migrante encuentre “huecos” suficientemente grandes como para atravesar la película es limitada. En cambio, a valores por encima de la T_g , las moléculas presentan alta flexibilidad (estado gomoso), lo cual aumenta las chances de que migre un compuesto determinado (Brydson, 1995; E. Helmroth y col., 2002).

En la mayoría de los casos, este proceso de transporte molecular responde a las leyes de Fick para difusión según las cuales se produce un flujo de migrante en dirección contraria a la diferencia de concentración a lo largo del espesor del polímero (Catalá y Gavara, 2002)

El grado del proceso de difusión puede describirse a través de la llamada segunda ley de Fick, la cual puede escribirse como:

$$\frac{\delta w}{\delta t} = D \frac{\delta^2 w}{\delta x^2} \quad \text{Eq. 1}$$

donde t = tiempo, w = concentración en el medio, x = dirección de la difusión y D = coeficiente de difusión.

Crank (1975) desarrolló una solución analítica para la ecuación de la segunda ley de Fick, utilizada para la determinación de D en sistemas unidimensionales y con un volumen limitado como es el caso de envases y alimentos:

$$W_t = W_e \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2}{4h^2} t\right) \right] \quad \text{Eq. 2}$$

donde W_t es la concentración del migrante en el medio a un tiempo t (s), W_e , la concentración del migrante en el medio al alcanzar el equilibrio; h (cm) el espesor de la película de polímero; D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) el coeficiente de difusión del migrante en el polímero y t es el tiempo de contacto.

Utilizando las primeras etapas del proceso difusivo, y si el tiempo es lo suficientemente corto, la ecuación anterior puede resumirse a:

$$\frac{W_t}{W_e} = \left(\frac{4}{\sqrt{\pi}} \right) \left(\frac{D \cdot t}{h^2} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. 3}$$

En los procesos de difusión no Fickeanos, la difusión y el grado de relajación de las cadenas pueden ser comparables. La concentración del migrante en el tiempo t (W_t) puede ser expresada por la ecuación del modelo de relajación

$$W_t = W_e [1 - \exp(-k_r t)] \quad \text{Eq. 4}$$

donde k_r es la constante de velocidad de relajación.

Generalmente, para describir el mecanismo de difusión en polímeros, se utiliza la siguiente ecuación descripta por Ritger y Peppas (1987):

$$\frac{Wt}{W_e} = Kt^n \quad \text{Eq. 5}$$

donde K es una constante característica del sistema y n es el exponente que indica el mecanismo del proceso.

La cinética de liberación de drogas desde una matriz polimérica, puede ser estudiada mediante las mismas leyes difusionales. Entre los principales fenómenos físico-químicos que afectan el mecanismo de liberación de un compuesto desde una matriz se encuentran la absorción de agua (u otro solvente) por parte del film y la relajación de las cadenas poliméricas (Llabot y col., 2004).

En este contexto, un valor del exponente $n = 0,5$ indica una liberación Fickeana (controlada por difusión) y $n = 1$ indica un mecanismo Caso II (enteramente controlado por relajación de las cadenas). Valores entre 0,5 y 1 indican comportamiento anómalo (cinéticas no-Fickeanas correspondientes a mecanismos de difusión y relajación acoplados) (Ritger and Peppas, 1987).

Ocasionalmente han sido observado valores de $n > 1$ lo que se ha denominado como cinética o transporte Super Caso II (Ranga Rao y col., 1988; Ferrero y col., 2000; Munday y Cox, 2000). Valores de $n > 1$ serían consecuencia de un proceso de plastificación como resultado de una reducción de las fuerzas de atracción entre las cadenas poliméricas que aumenta la movilidad de las macromoléculas. Si el compuesto tiene que difundir a través de la matriz, las cadenas poliméricas primero deben relajarse para permitir que el proceso de difusión tenga lugar. De esta manera, la movilidad de las cadenas es determinante para la cinética de liberación, por lo que aumenta el valor del coeficiente de difusión con el aumento en la relajación de las cadenas poliméricas (Siepmann y col., 1999).

Briston y Katan (1974), han propuesto tres modelos para describir la migración de los compuestos de bajo peso molecular:

Modelo I: “*No-migración*”. Cuando las moléculas tienen velocidad de difusión muy reducida desde el interior del plástico hacia la superficie ($D_p < 10^{-12}$ cm²/s), únicamente se transfieren al producto los componentes situados en la superficie de contacto con el mismo, mediante un

mecanismo de disolución. Este proceso se presenta en el caso de aditivos combinados químicamente con las cadenas del polímero.

Modelo II: *Migración independiente, no controlada por el alimento*. Se caracteriza por la transferencia de materia desde el interior de la matriz a la superficie de contacto aún en ausencia del producto. El coeficiente de difusión presenta un valor finito, constante e independiente del tiempo y la composición del producto envasado. A este modelo se ajustan moléculas pequeñas y volátiles, como monómeros (cloruro de vinilo) y subproductos de degradación (formaldehído, acetaldehído, etc).

Modelo III: *Migración dependiente del alimento*. Se requiere la presencia del alimento, que interacciona con la matriz polimérica modificando la estructura física y la disposición molecular de la capa más próxima al producto, que se manifiesta en un hinchamiento progresivo de la matriz, originándose un sistema multifásico no-homogéneo, en el cual el coeficiente de difusión no permanece constante sino, por el contrario, aumenta con el tiempo. La mayoría de los aditivos presentes en poliolefinas siguen este modelo cuando se ponen en contacto con materiales o simulantes grasos.

2^{da} etapa: Solvatación o disolución en la interfase alimento-envase.

En esta etapa se produce un equilibrio químico, en la interfase envase-alimento, dado por la solvatación o disolución de los migrantes en el producto alimenticio. El coeficiente de partición K , describe la distribución del soluto entre las fases, por ejemplo entre la concentración del envase (C_{EV}) y del alimento (C_{AL}), según:

$$K = \frac{C_{EV}}{C_{AL}} \quad \text{Eq. 6}$$

cuando el valor de K es muy elevado ($K \gg \gg 1$), la concentración de equilibrio en el polímero es mucho mayor que en el sustrato alimenticio, es decir, el migrante “prefiere” el polímero y, por lo tanto, habrá un nivel reducido, y con una baja velocidad, de migración desde la matriz polimérica hacia el alimento. Por el contrario, si K toma un valor muy bajo ($K \ll \ll 1$), resultará en la práctica un proceso de extracción o migración muy fácil y continua hacia el alimento.

3^{ra} etapa: *Dispersión en el alimento.*

En esta última etapa, el migrante está solvatado por el alimento. Si se trata de un producto sólido o muy viscoso y/o no sufre agitaciones, el migrante difundirá en el alimento según las mismas leyes que en la primera etapa. En el caso de un alimento líquido en agitación continua, no está presente esta etapa y se supone que el migrante se encuentra distribuido homogéneamente disuelto en el alimento.

1.V.2- Cuantificación de la migración

En principio, la migración o, mejor, la extractabilidad de un compuesto de una matriz polimérica por un alimento, puede ser determinado poniendo en contacto el polímero (de superficie conocida) con el producto alimenticio bajo condiciones conocidas de temperatura y tiempo. Luego utilizando una técnica analítica apropiada se cuantifica el compuesto de interés presente en el alimento y, de esta manera calcular la migración, la que usualmente se expresa en términos de mg/dm^2 . Lamentablemente, en la práctica, esta determinación no es tan sencilla por varias razones (Catalá y Gavara, 2002):

- los compuestos presentes en el envase bajo análisis pueden ser desconocidos y/o pueden haber sido degradados durante el procesamiento.
- Muchos compuestos son difíciles de determinar analíticamente cuando se encuentran en una matriz tan compleja como un alimento, en particular cuando se encuentran en concentraciones muy bajas.
- Se pueden extraer, junto con el compuesto de interés, otros migrantes o compuestos del alimento, que interfieran y/o dificulten la cuantificación.
- La mayoría de los alimentos son estables solo por un corto período de tiempo, mientras que los datos de extractabilidad requieren estudios extensos en el tiempo.
- Las condiciones de ensayo no son fáciles de definir, ya que las condiciones de contacto en la práctica varían mucho de acuerdo a la cadena de distribución del producto, cadena de frío, etc.

Es por estas razones que existen los denominados simulantes alimenticios y condiciones de ensayo específicas para emular las condiciones más exigentes de almacenamiento (que favorezcan la migración hacia el alimento) de un determinado producto.

1.V.5.2.1- Clasificación de alimentos, simulantes y condiciones de ensayo.

El Código Alimentario Argentino (CAA) establece la clasificación de los alimentos y la asignación de simulantes, para realizar los ensayos de migración sobre los mismos. Desde el punto de vista de la interacción con los envases y equipamientos plásticos, los alimentos se clasifican del siguiente modo:

Tipo I: alimentos acuosos no ácidos ($\text{pH} > 5$)

Tipo II: alimentos acuosos ácidos ($\text{pH} \leq 5$)

Tipo III: a. alimentos acuosos no ácidos que contienen grasas o aceites.

b. alimentos acuosos ácidos que contienen grasas o aceites.

Tipo IV: alimentos grasos

Tipo V: alimentos alcohólicos (contenido de alcohol $> 5\%$ v/v)

Tipo VI: alimentos secos o de acción extractiva poco significativa.

En el CAA se definen los siguientes simulantes para los ensayos de migración de envases y equipamientos plásticos en contacto con alimentos,:

Simulante A: agua destilada.

Simulante B: solución de ácido acético al 3% (m/v) en agua destilada.

Simulante C: solución de etanol al 15 % (v/v) en agua destilada o solución de etanol en agua destilada a la concentración más próxima a la real.

Simulante D: aceite de oliva refinado.

Según el tipo de alimento, los simulantes con los que se deberán realizar los ensayos de migración son los siguientes:

| Alimento | Simulante |
|------------|---|
| Tipo I | A |
| Tipo II | B |
| Tipo III a | A, D |
| Tipo III b | B, D |
| Tipo IV | D |
| Tipo V | C |
| Tipo VI | Ninguno u ocasionalmente A, B, C o D, según el tipo de alimento |

En los ensayos de migración se debe realizar el contacto de los materiales plásticos con los simulantes, en las condiciones de tiempo y temperatura seleccionados de modo de reproducir lo más fielmente posible las condiciones normales o previsibles de elaboración, fraccionamiento, almacenamiento, distribución, comercialización y consumo del alimento (CAA, cap IV).

En muchos casos resulta imposible (o muy complicado) realizar los ensayos de migración global con el simulante D (aceite de oliva), ya sea por absorción de aceite por parte de la película u otras cuestiones analíticas. Debido a esto, las diferentes legislaciones aceptan el uso de algunos simulantes grasos alternativos. La legislación europea considera que si es imposible llevar a cabo por razones técnicas los ensayos de migración con el simulante D convencional (aceite de oliva), es posible reemplazarlo por los disolventes isooctano, etanol 95% y óxido de polifenileno modificado (MPPO), como simulantes sustitutivos. Particularmente, el isooctano está recomendado para el caso de polímeros polares, el etanol (95%) para aquellos no-polares y el MPPO para contacto a altas temperaturas. Por sus diferentes características, estos simulantes requieren una adaptación de las condiciones de ensayo, en el caso del isooctano, utilízale ensayo dura 2 días a 20 °C.

Por otro lado, según el tipo de alimento a envasar, se establecen para los simulantes alternativos los llamados “factores de reducción”. Este valor hace referencia a que el poder extractivo del solvente sobre el envase es varias veces mayor que el del propio alimento envasado y que, por otro lado, el alimento contiene (en la mayoría de los casos) solo un porcentaje de material lipídico. Así, el CAA y las normativas extranjeras establecen Factores de Reducción para diferentes alimentos.

1.V.2.2- Límite de Migración Global.

La cantidad máxima admisible de componentes del material en contacto con los alimentos transferida a los simulantes bajo condiciones de ensayo se denomina Límite de Migración Global (MG) (CAA, cap. IV). No está de más aclarar que se refiere a la suma de todos los compuestos que migran desde el material plástico hacia el simulante, sin tener en cuenta aspectos toxicológicos, sanitarios u otros. En el CAA este límite es de 50 mg/kg de simulante, en el caso de envases y equipamientos con capacidad superior o igual a 250 ml; en el caso de envases y equipamientos en que no sea posible estimar el área de superficie de contacto; y en el caso de elementos de cierre, u otros objetos de área pequeña. Para el caso de

material plástico genérico o envases y equipamientos con capacidad menor de 250 ml, el límite es de 8 mg/dm² de área de superficie del envase en contacto con el simulante (Res GMC 56/92).

1.V.2.3- Límite de Migración específica (ME)

Cuando se determina la migración de un compuesto o residuo de particular interés toxicológico, se habla de migración específica. Estas sustancias son generalmente monómeros, subproductos, o productos de reacción de composición conocida de las cuales se sabe su efecto dañino sobre la salud. El límite de migración específica varía con los diferentes materiales y con las distintas sustancias de interés con posibilidad de migrar al alimento.

1.V.2.4- Límite de composición (LC)

Para algunos materiales plásticos se ha determinado el llamado Límite de Composición (LC), el cual hace referencia al máximo valor permitido de algún componente del polímero de interés toxicológico, que esté presente en el envase final, expresado como mg del compuesto/Kg de material plástico. O sea, no se determina en los simulantes en contacto con el envase sino en el envase mismo. A modo de ejemplo, el PVC no puede presentar más de 1 mg de cloruro de vinilo por Kg de película (LC=1 mg/Kg), o las resinas epoxídicas que contienen epíclorhidrina poseen un LC de esta sustancia de 1 mg/Kg. En el caso de los poliuretanos u otros materiales que utilicen isocianatos en su síntesis, el LC es de 1 mg/Kg expresado como isocianato.

1.VI- Objetivos

El objetivo general del presente plan de trabajo es sintetizar, caracterizar y emplear sistemas poliméricos de interés en la industria de alimentos y envases, para la elaboración de películas poliméricas convencionales y activas que actúen como sistemas protectores, aportando funcionalidades específicas.

En particular se trabajará sobre sistemas poliuretánicos, ya que éstos presentan películas con excelentes propiedades, las cuales no son aún empleadas en la industria de envases para alimentos.

Se pretende analizar exhaustivamente la microestructura de los productos obtenidos y su relación con las propiedades macroscópicas, caracterizándolos mediante diferentes técnicas como FT-IR, UV-visible, SAXS, microscopía electrónica (SEM), DSC; y su funcionalidad por medidas de permeabilidad, migración y comportamiento mecánico.

Las películas aditivadas con diferentes compuestos activos (antioxidantes y antimicrobianos) serán aplicadas a simulantes a fin de evaluar la cinética de migración y a sistemas modelo de alimentos para determinar su actividad. Asimismo, se evaluará la conformidad de las películas obtenidas con la legislación vigente, particularmente lo expresado en el Código Alimentario Argentino.

2-PARTE EXPERIMENTAL

2- PARTE EXPERIMENTAL

2.I- Materiales

2.I.1- Lista de reactivos

Los principales reactivos utilizados en el desarrollo de esta tesis fueron los siguientes:

Acetona (Cicarelli, p.a.);

Acetonitrilo (Anedra, p.a.);

Acido acético (Cicarelli, p.a.);

Acido clorhídrico (HCl, Anedra, p.a.)

Ácido dimetilolpropiónico (DMPA, Aldrich, p.a.)

Acido elitendiaminotetracético, sal disódica (EDTA, Anedra, p.a)

Ácido fórmico (Sigma, grado HPLC)

Agar Papa Dextrosa

Bromuro de potasio (KBr, Aldrich, calidad espectroscópica)

Butil hidroxitolueno (BHT, Anedra, grado alimenticio)

Dibutilamina (DBA, Anedra, p.a.)

Diisocianato de isoforona (IPDI, BAYER donado por ADELFA S.A.)

Dilaurato de dibutil estaño (DBTDL, Aldrich, p.a.);

Etanol (Cicarelli, p.a.)

Hidróxido de sodio (NaOH, Cicarelli, p.a.)

Isooctano (Anedra, p.a.)

Metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA, Aldrich)

Nitrógeno (AGA): se secó por el pasaje a través de un tren de secado conteniendo H_2SO_4 (conc), cloruro de calcio y silica gel

Persulfato de potasio (KPS, Anedra, p.a.)

Poli(propilenglicol) $M_w=1000$ (PPG1000, Voranol 2110, Dow Chemical S.A.): fue secado a 80 °C y 1-2 mm de Hg antes de ser empleado

Sorbato de Potasio (PS, Anedra, grado alimenticio)

Trietilamina (TEA, Anedra)

α -tocoferol (Parafarm, grado alimenticio)

2.I.2- Caracterización de los reactivos empleados en este trabajo

Los reactivos y materias primas empleadas en este trabajo, han sido caracterizados principalmente por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

2.II- Síntesis de los sistemas poliméricos y preparación de las películas

2.II.1- Síntesis de las dispersiones poliuretánicas

Se realizó la síntesis del polímero poliuretánico en base acuosa, según la técnica de síntesis descrita en trabajos previos del grupo (Amalvy, 2002; Pardini y Amalvy, 2008; Peruzzo, 2010; Peruzzo y col., 2010), la misma se efectuó siguiendo las etapas detalladas a continuación.

2.II.1.1- Síntesis del prepolímero

Se utilizó un reactor cilíndrico de seis bocas con capacidad para 1000 ml de dispersión. El mismo se complementó con un agitador mecánico, termómetro, condensador, tubo para muestreo, jeringa para el burbujeo de gases y ampolla con compensación para el agregado de reactivos (Fig 2.II.1.1.1). Dentro del reactor y previa pesada, se colocaron el PPG1000 y el DMPA. La mezcla se calentó a 98 °C manteniendo agitación continua y burbujeo de aire seco durante media hora. Transcurrido ese tiempo, se bajó la temperatura a 90 °C y se adicionó el IPDI con el DBTDL. La mezcla de reacción se mantuvo en esas condiciones durante 140 minutos.

2.II.1.2- Síntesis del prepolímero con grupos vinílicos terminales

El prepolímero poliuretánico así obtenido conteniendo 6,5 % de grupos NCO sin reaccionar, se llevó a 45 °C y se le adicionó la cantidad necesaria de HEMA (disuelto en acetona) gota a gota y con agitación. El sistema se dejó reaccionar durante 90 minutos y posteriormente se elevó la temperatura a 60 °C manteniendo las condiciones hasta obtener el valor esperado de grupos isocianato sin reaccionar (aprox. 50 minutos).

2.II.1.3- Neutralización

La mezcla se ajustó a 55 °C para así adicionar lentamente la TEA (en acetona), y se dejó reaccionar durante 50 minutos con el objeto de neutralizar los grupos carboxílicos.

Finalizada la reacción de neutralización se permitió al sistema alcanzar gradualmente la temperatura ambiente en forma controlada.

2.II.1.4- Dispersión en agua

El prepolímero neutralizado se dispersó sobre agua conteniendo la cantidad adecuada de extensor de cadena, obteniéndose así una dispersión acuosa de poliuretano con dobles enlaces terminales. La dispersión se realizó a 300 rpm y 30 °C durante 45 min.

2.II.1.5- Síntesis de dispersión poliuretánica polimerizada

La dispersión poliuretánica conteniendo dobles enlaces terminales se sometió finalmente a una polimerización radicalaria en dispersión mediante el agregado de KPS, obteniéndose como producto final una dispersión de poliuretano polimerizada (PU).

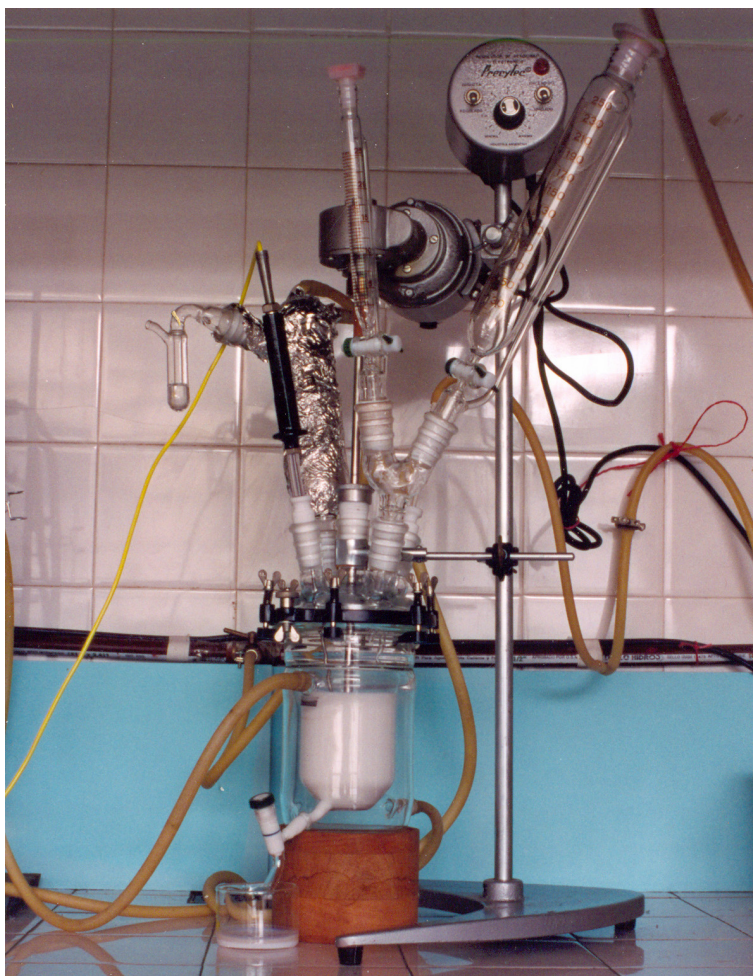


Fig. 2.II.1.1.1.- Reactor utilizado para la síntesis del poliuretano

Para ello, se colocó la dispersión de poliuretano en un nuevo reactor provisto de agitador mecánico, refrigerante con trampa para gases y sistema para burbujeo de N₂. El sistema se saturó con N₂ durante 40 minutos mientras se llevó la temperatura de la mezcla a 80 °C. Posteriormente se adicionó una solución acuosa de KPS (0,015 % p/p de iniciador respecto del contenido de HEMA), previamente desgasada. El sistema se dejó reaccionar durante dos horas. Concluido el tiempo de reacción la mezcla se llevó a temperatura ambiente, se filtró para eliminar posibles agregados y se reservó en frasco de vidrio color caramelo. El esquema completo de reacción se muestra en la Fig 2.II.1.5.1. Más detalles de los procesos para la obtención de las dispersiones poliuretánicas pueden encontrarse en trabajos previos (Amalvy, 2002; Pardini y Amalvy, 2008; Peruzzo, 2010; Peruzzo y col., 2010).

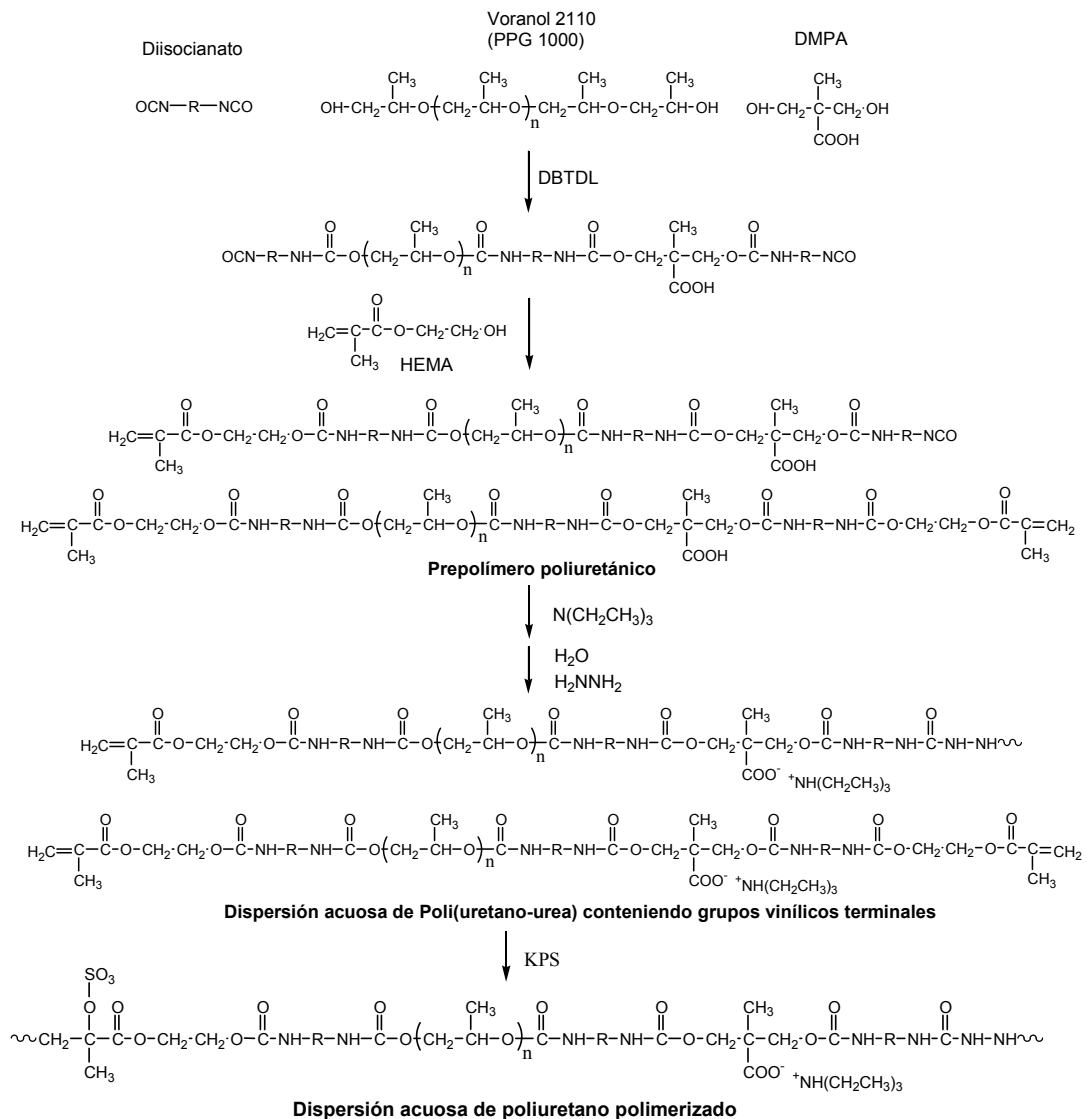


Fig. 2.II.1.5.1- Síntesis esquemática de una dispersión acuosa de poliuretano

En base a las formulaciones empleadas, pueden calcularse distintos parámetros tales como el contenido de segmentos blandos y duros o el contenido de grupos carboxilos, los cuales definen muchas de las propiedades de estos sistemas. Estos parámetros se presentan en la Tabla 2.II.1.5.1.

Tabla 2.II.1.5.1- Parámetros característicos del sistema PU empleado en este trabajo

| Parámetro | Valor (% p/p) |
|-------------------|----------------------|
| grupos COOH | 1,66 |
| Enlace Uretano | 12,11 |
| Enlace Urea | 6,96 |
| segmentos duros | 20,50 |
| segmentos blandos | 47,50 |
| cadena cortas | 26,77 |

2.II.1.6 Adición de los compuestos activos

Los diferentes aditivos fueron agregados a la dispersión poliuretánica en forma de soluciones, mediante la disolución de los mismos en un solvente adecuado. La elección del mismo se hizo teniendo en cuenta que su incorporación produzca la menor perturbación de la dispersión acuosa, que se evapore fácilmente al formar la película y que sea buen solvente para los aditivos, de tal manera de utilizar una mínima cantidad del mismo. En el caso del BHT y el α -tocoferol, se utilizó acetona, que cumplía con las características antes descritas y que también fue utilizado en diferentes pasos de la síntesis del poliuretano; mientras que para el sorbato de potasio y el EDTA, se utilizó agua destilada.

Los aditivos fueron agregados en tres concentraciones diferentes cada uno; en el caso de los antioxidantes se incorporaron 1, 2 y 5 % p/p, y en el caso de los aditivos antimicrobianos 0,5, 1 y 2 % p/p. El porcentaje está referido al contenido de sólidos de la dispersión (ver 2.III.1). La masa adecuada de aditivo necesaria para preparar las películas se disolvió en el solvente y se procedió al agregado gota a gota bajo agitación magnética de la dispersión poliuretánica, y permaneciendo con agitación durante 5 minutos luego del agregado de la última gota de solución del aditivo.

2.II.1.7- Nomenclatura

La película de poliuretano sin aditivar se identificó como PU. Las muestras aditivadas se identificaron según el aditivo incorporado (α -T, BHT, PS y EDTA, para el α -tocoferol, BHT, sorbato de potasio y EDTA, respectivamente) y la concentración del mismo en la película (05, 1, 2 y 5, para 0,5 %, 1 %, 2 % y 5 %, respectivamente). A modo de ejemplo, la película denominada α -T2, será la aditivada con 2 % p/p de α -tocoferol.

2.II.2- Preparación de las películas

Las dispersiones acuosas fueron depositadas sobre superficies niveladas de Teflon[®], donde, por evaporación del agua a 25 °C durante 48 hs, se formaron las películas. Esta técnica es comúnmente denominada “casting”.

2.II.3- Tratamiento térmico de las películas (“curado”)

Las películas obtenidas por casting de las dispersiones fueron tratadas térmicamente (“curado”) en estufa a 60 °C durante 48 horas para permitir la completa coalescencia de las partículas del latex. Las condiciones fueron seleccionadas en base a información presente en la bibliografía y a ensayos de absorción de agua realizados en nuestro laboratorio.

2.III- Caracterización de las dispersiones y las películas

2.III.1- Contenido de sólidos de la dispersión acuosa

Los sólidos constituyen la porción no volátil presente en la dispersión. Después de la deposición de la misma sobre un determinado sustrato, la porción sólida de ésta formará la película. El contenido de sólidos se determinó gravimétricamente mediante el agregado de aproximadamente 1 gr de la dispersión (m_2) a una cápsula de papel aluminio (m_1), la cual posteriormente se colocó en estufa a 60 °C hasta obtener peso constante (m_3). El contenido de sólidos se calculó según la siguiente expresión:

$$\% \text{ Sólidos} = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad \text{Eq. 7}$$

2.III.2- Espectroscopía UV-Visible

El efecto de la incorporación de los aditivos sobre la transparencia de las películas, como la verificación de la incorporación de los mismos fueron realizados mediante espectroscopía

UV-Visible. Los espectros de las películas (de aproximadamente 0,200 mm de espesor) fueron obtenidos utilizando un espectrofluorómetro Fluorat en su modalidad de transmisión, en el rango de longitud de onda de 200 a 800 nm.

2.III.3- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se utilizó un microscopio FEI – Quanta 200 (Holanda), en el modo alto vacío (Hi-Vac). Las películas fueron previamente metalizadas, para evitar problemas de carga en las mismas. Las películas fueron observadas superficialmente y transversalmente. En este último caso se realizó la fractura de la película sumergiéndolo previamente en nitrógeno líquido, para evitar el uso de tijeras u otro sistema de corte que pudiese generar daños o rebordes en la película. El voltaje del filamento de W en todos los casos fue de 20 KeV y la corriente de emisión de alrededor de 100 μ A.

2.III.4- Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). Modo transmisión y ATR

Los espectros FTIR fueron obtenidos utilizando un espectrofotómetro FT-IR Nicolet 380. Esta técnica fue utilizada para caracterizar los aditivos, las películas de PU y para observar diferencias entre éstas y las películas aditivadas. Para obtener el espectro de los aditivos se confeccionaron pastillas de KBr conteniendo aproximadamente 5% p/p del compuesto a analizar. Para realizar los espectros de las películas, se obtuvieron muestras de aproximadamente 25 μ m de espesor en un soporte adecuado, utilizando dispersiones diluidas. Las películas también fueron caracterizadas superficialmente mediante el accesorio de reflectancia total atenuada (ATR). En este caso se utilizó un cristal de ZnSe con las siguientes características: índice de refracción: 2,4 a 1000 cm^{-1} , ángulo de incidencia: 45° y profundidad de penetración: 2 μ m. En todos los casos se realizaron 64 barridos por experiencia.

2.III.5- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las temperaturas a la cuales ocurren las diferentes transiciones térmicas fueron determinadas por calorimetría diferencial de barrido. Las curvas DSC fueron obtenidas con un equipo Shimadzu DC-60 (Japón), entre -100 °C y 250 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C.min⁻¹. Las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico antes de realizar las medidas para eliminar la historia térmica mediante un calentamiento inicial de las mismas

hasta 150 °C a 30 °C.min⁻¹, manteniéndolas a esta temperatura durante 1 minuto, y luego enfriándolas hasta -100 °C a 30 °C.min⁻¹. Las muestras (aproximadamente 5 mg) se colocaron en cápsulas de aluminio con tapa, empleando, como referencia, 10 mg de alúmina. Las temperaturas a las que ocurre cada transición fueron determinadas empleando el software TA60 versión 2.11.

2.III.6- Experimentos de rayos X empleando radiación sincrotrón

Cuando un haz de rayos X monocromático incide sobre un material que presenta regiones amorfas y cristalinas con cierta periodicidad, pueden observarse efectos de interferencia de luz dispersada correspondientes a distancias características. Estas distancias suelen ser grandes comparadas con las distancias de los sistemas cristalinos y se observan a ángulos de dispersión cercanos al haz incidente. En este caso, es necesario recurrir a una técnica denominada dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS, Small Angle X-ray Scattering).

Estos ensayos se realizaron utilizando radiación sincrotrón en la línea SAXS02 del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Campinas, Brasil. La radiación sincrotrón es una radiación electromagnética de alta intensidad, emitida por electrones o positrones de alta energía y con una distribución espectral continua. La radiación sincrotrón es producida cuando partículas cargadas y de muy alta energía ($E \gg mc^2$) son desviadas por un campo magnético intenso.

Un sincrotrón consiste básicamente un acelerador de partículas de forma anular que puede medir desde unos pocos metros hasta algunos centenares de metros de diámetro (Fig 2.III.6.1). El anillo es mantenido a un vacío de unos 10^{-7} mbar y en él se inyecta un paquete de electrones o positrones de entre 40 y 360 MeV. Estas partículas son aceleradas hasta conseguir una energía de varios GeV. Esto se consigue gracias a una serie de imanes que focalizan y giran el haz de electrones o positrones a lo largo de su trayectoria. Entre los campos magnéticos existen zonas del anillo con camino recto, donde la energía del haz se incrementa mediante campos eléctricos. Cuando las partículas han alcanzado la elevada energía requerida (típicamente unos 3 GeV), son inyectadas en un anillo de almacenamiento. En este anillo, que es similar al sincrotrón, los electrones y positrones orbitan por caminos paralelos y en direcciones opuestas.



Fig 2.III.6.1- Foto del anillo del LNLS.

Tanto los electrones como los positrones tienen las mismas propiedades en lo que se refiere a la radiación sincrotrón. El tiempo de vida de este paquete de partículas en el anillo de almacenamiento varía entre 2 y 20 horas. Durante este tiempo, la corriente inicial de unos 300 mA decrece hasta unos 100 mA.

Una de las características más atractivas de la radiación sincrotrón para los experimentos en materiales poliméricos es su elevada intensidad. Gracias a ella es posible obtener diagramas de difracción en tiempos muy cortos, lo que permite el estudio de procesos dinámicos.

En el caso de SAXS, los datos de difracción se expresan en función del vector de dispersión, q , el cual se relaciona con el ángulo de dispersión mediante:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad \text{Eq. 8}$$

Para ángulos bajos, el vector de onda q permite explorar distancias del orden de las centenas de Å, mediante la relación:

$$q = \frac{2\pi}{L} \quad \text{Eq. 9}$$

donde L es el valor correspondiente a una distancia característica del sistema.

2.III.6.1- Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS)

Como se explicó, las medidas de SAXS de las películas fueron realizadas en la línea D02A-SAXS2 del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Campinas (Brasil) (Fig 2.III.6.1.1), empleando un haz monocromático de longitud de onda de 1,608 Å, una distancia

muestra-detector de 728,32 mm y un tiempo de exposición de 300 segundos. La intensidad dispersada fue registrada en un detector 2D-CCD, para valores de q (vector de dispersión) de entre $0,02 < q < 0,35 \text{ \AA}^{-1}$ (según Eq. 9).

En todos los casos, los datos adquiridos fueron corregidos sustrayendo la contribución de fondo (“background”) de la celda vacía. Las curvas unidimensionales de intensidad (I) vs. q fueron obtenidas por la integración de los datos utilizando el programa FIT2D. Para la calibración se utilizó un patrón de begeneato como estándar.

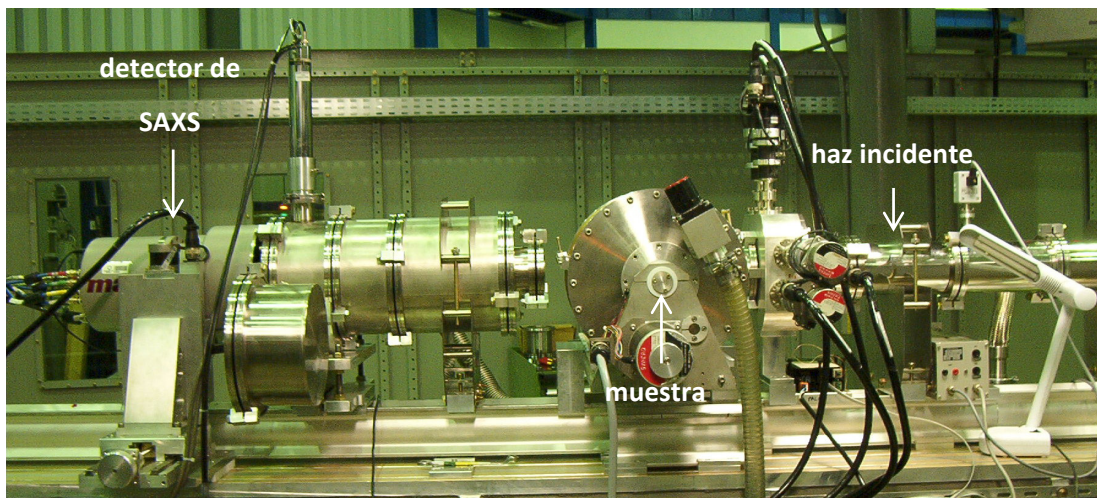


Figura II.3.6.1.1- Imagen de la línea D02A-SAXS2 del LNL

2.III.7- Propiedades mecánicas de tracción

Las propiedades mecánicas de tracción fueron determinadas usando un equipo EMIC modelo DL3000 (Brasil), equipado con una celda de carga de 50 Newton, empleando una velocidad de ensayo de 500 mm/min y a 25 °C. El ensayo se realizó de acuerdo al método normalizado ASTM D638 empleando probetas en forma de halterio Tipo IV (zona de prueba: 6 mm ancho, 33 mm de longitud) obtenidas a partir de películas de 0,250 mm de espesor. El módulo elástico, la deformación específica en el punto de ruptura y la tensión en el punto de ruptura fueron determinados a partir de las curvas tensión vs deformación.

2.III.8- Permeabilidad al CO₂

La permeabilidad de las películas al dióxido de carbono (CO₂) fue evaluada por el método de acumulación (García y col., 2000), en una celda de acero inoxidable diseñada especialmente, formada por dos cámaras de 29.45cm³ de volumen y separadas por la película

de prueba (Fig. 2.III.8.1). El área de trasmisión fue de 4.9cm^2 . Se utilizó para las medidas un cromatógrafo gaseoso Shimadzu (Japan) con una columna capilar de 180 cm a $30\text{ }^\circ\text{C}$, un detector de conductividad térmica (TCD) a $120\text{ }^\circ\text{C}$, y He como gas portador; el volumen de inyección fue de 10 cm^3 .

En esta técnica, se hace pasar continuamente el gas de prueba por una de las cámaras de la celda hasta obtener una concentración del 100% (no se observan otros picos en el cromatograma) del gas. A partir de ese momento se toman periódicamente muestras de la otra cámara (inicialmente conteniendo aire) y se mide el área bajo el pico correspondiente al gas de interés, el cual se irá incrementando a medida que el mismo permea a través de la película. Con estos valores, relacionándolos con la curva de calibración, se obtiene el valor de volumen de gas de interés en la mezcla aire-gas (permeante) vs. tiempo.



Fig. 2.III.8.1- Celda utilizada en los ensayos de permeabilidad al CO_2

La permeabilidad de las películas fue determinada a partir de la siguiente ecuación:

$$P = \frac{q \times l}{p \times A \times t} \quad \text{Eq. 10}$$

donde P es la permeabilidad de la película al gas, expresado en unidades Barrer ($1\text{ Barrer} = 10^{-10}\text{ cm}^3\text{ cm/cm}^2\text{ s cmHg}$), q es la cantidad de permeante que pasa a través de la película (cm^3) en un tiempo t (s), l es el espesor de la película (cm), p es la diferencia de presión en ambos lados de la película (1 atm), y A es el área de permeación efectiva (cm^2). La

permeabilidad de las películas fue determinada a 20 °C y 75% RH. El método cuasi-isostático utilizado se basa en la medición de la concentración de gas difundido a través de la película.

La curva de calibración se obtuvo inyectando en el cromatógrafo diferentes volúmenes conocidos del gas.

2.III.9- Permeabilidad al vapor de agua (WVP)

El coeficiente de permeabilidad al vapor de agua de las películas fue determinado gravimétricamente a 25 °C según el método de ensayo ASTM E96-95 (*Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials*), utilizando una celda como la que se muestra en la Fig. 2.III.9.1. El área de la superficie libre para el pasaje del vapor fue de 18.85 cm². En el interior de las celdas se utilizó como desecante silica gel granulada logrando un 10 % de humedad relativa. Las celdas fueron colocadas dentro de un desecador mantenido una humedad relativa constante del 100 %, obtenida con agua destilada. Las celdas, una vez alcanzado el equilibrio, fueron pesadas diariamente, con balanza analítica, durante siete días.



Fig. 3.II.9.1- Celda utilizada en los ensayos de permeabilidad al vapor de agua

El coeficiente de permeabilidad al vapor de agua (WVP) fue calculado utilizando la siguiente ecuación:

$$WVP = \frac{(G/t) \cdot L}{A \cdot P_w \cdot (RH1 - RH2)} \quad \text{Eq. 11}$$

donde **WVP** es el coeficiente de permeabilidad al vapor de agua [g.cm/(m².día.mmHg)]; **G/t** es la ganancia de peso en el estado estacionario [g/día]; **L** es el espesor promedio de la película [cm]; **A** es el área de permeación [m²]; **(RH1 - RH2)** es la diferencia de humedad relativa (0.90) entre las dos cámaras de la celda y **P_w** es la presión parcial de vapor de agua a la temperatura de ensayo [mmHg].

2.III.10- Absorción de agua

Se emplearon para este ensayo, películas de sección circular (aproximadamente 25 mm de diámetro y 200 μm de espesor) y fueron colocadas en recipientes conteniendo agua destilada a temperatura constante (25 °C). Las muestras fueron retiradas a tiempos prefijados, se eliminó el agua superficial con papel absorbente y se pesaron (con precisión 0,001 g) para luego ser colocadas nuevamente en los recipientes. Este procedimiento fue llevado a cabo periódicamente durante 15 días. La cantidad de agua absorbida por las muestras fue determinada según la expresión:

$$\text{Absorción de agua (\%)} = \frac{P_2(t) - P_1}{P_1} \times 100 \quad \text{Eq. 12}$$

donde P₁ es la masa de la película antes de ser sumergida en agua y P₂(t) es la masa de la película sumergida al tiempo t. Al final del experimento, las películas fueron secadas hasta peso constante con el objeto de determinar su masa para verificar si hubo pérdida de material durante el ensayo.

2.III.11- Goniometría - Ángulos de contacto

El grado de hidrofiliidad/hidrofobicidad de una superficie puede cuantificarse mediante la medida del ángulo de contacto. Esta medida está relacionada directamente con la energía superficial del sustrato a medir, según la ecuación de Young:

$$\cos \theta = \frac{f_{VS} - f_{LS}}{f_{LV}} \quad \text{Eq. 13}$$

donde se relacionan las fuerzas interfaciales aire/líquido (**f_{LV}**), aire/sustrato (**f_{VS}**), líquido/sustrato (**f_{LS}**) y el ángulo de contacto (**θ**) entre el líquido y, en nuestro caso, la película polimérica (Fig 2.III.11.1).

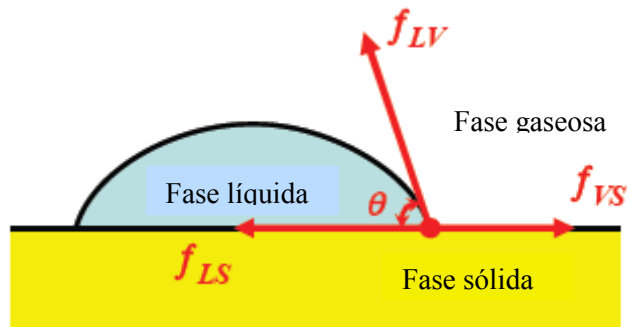


Fig. 2.III.11.1- Esquema de las fuerzas interfaciales presentes en el caso de un líquido sobre un sólido.

Para el cálculo de θ el software utilizado asume que la gota es parte de una esfera (con ciertos ajustes debido a la gravitación y la dispersión molecular) y lo calcula como:

$$\theta = 90 - \tan^{-1} \left(\frac{r - b}{\sqrt{2rb - b^2}} \right) \quad \text{Eq. 14}$$

donde r es el radio de dicha esfera y b es la altura de la gota.

Valores de ángulos de contacto mayores a 70° , indican superficies muy hidrofóbicas, como las encontradas en las siliconas o fluoropolímeros, mientras que valores entre 10 y 30° indican superficies hidrofílicas como el vidrio o la mica.

La validez de la ecuación de Young (Eq. 13) exige -y solo se puede utilizar en la escala macroscópica si se cumple- que la superficie sólida sea lisa, plana, homogénea, inerte e insoluble, no reactiva, no porosa, y no deformable. Estas condiciones no suelen ser alcanzadas en general por superficies reales. Una superficie que cumple todos los requisitos de la ecuación de Young, se conoce como una superficie ideal. Sin embargo, como dijimos, la mayoría de las superficies de práctica son no-ideales y el valor del ángulo de contacto mensurable sobre dichas superficies se denomina ángulo de contacto aparente, θ_{app} . Como consecuencia de ello, este valor no es único, pero se encuentra en un intervalo más o menos amplio entre el ángulo de contacto de avance (el mayor) y el de retroceso (el más pequeño). La diferencia entre ambas medidas es llamada histéresis de ángulo de contacto y puede ser muy grande, tanto como 50° para el caso de agua en superficies minerales. El software utilizado promedia estos dos valores para calcular el θ_{app} .

Para las medidas de ángulo de contacto se utilizó un goniómetro Ramé-hart modelo 500 (EE.UU.) realizando, al menos, 5 repeticiones por muestra de película.

2.III.12- Ensayos del Código Alimentario Argentino (CAA)

2.III.12.1- Migración Global (MG)

La migración total de compuestos no-poliméricos desde la película a un medio simulado se realizó siguiendo las normas establecidas. Los simulantes utilizados fueron agua destilada (A), solución de ácido acético 3% (B), solución de etanol 15% (C) y en el caso del simulante graso (D), se utilizó el isooctano como alternativo al aceite de oliva refinado, por las ventajas explicadas en la sección 1.V.5.2.1. Para los ensayos se utilizaron películas de 1 dm² de superficie y aproximadamente 200 µm de espesor, las cuales fueron cortadas en cuatro rectángulos de 2,5 x 10 cm y colocadas en un soporte, como el que se observa en la Fig 2.III.12.1.1. Dicho soporte fue introducido en un recipiente conteniendo el medio simulante previamente atemperado acondicionado a la temperatura de ensayo. Las condiciones de ensayo utilizadas para los diferentes simulantes pueden verse en la Tabla 2.III.12.1.1



Fig 2.III.12.1.1- Soporte y recipiente utilizados para los ensayos de migración global

Paralelamente se preparó un tubo “blanco de simulante” que siguió idéntico tratamiento de tiempo y temperatura que las muestras ensayadas. Una vez transcurrido el tiempo de ensayo se retiraron las probetas del recipiente y se procedió al peso del residuo. Para ello, se trasvasó el simulante a una cápsula previamente tarada y se evaporó lentamente el mismo hasta lograr peso constante. En el caso del simulante D (isooctano), la evaporación del solvente se realizó mediante un evaporador rotatorio a presión reducida. El peso del residuo (Q) se obtuvo por la diferencia del peso de la cápsula antes del ensayo (P₁) y de la misma conteniendo el residuo (P₂), corrigiendo este valor con el blanco (B) realizado, según:

$$Q = P_2 - P_1 - B \quad \text{Eq. 15}$$

Por último, se cálculo el valor de migración global, en mg/Kg o mg/dm², según:

$$MG = (Q/A) \cdot (S/V) \quad \text{Eq. 16}$$

donde, MG: migración global, en mg/kg

Q: masa del residuo seco, en mg

A: área total de contacto de la muestra con el simulante en dm²

S/V: relación área/masa de agua correspondiente al volumen de contacto real entre el material plástico y el alimento, dm²/kg de agua.

Cuando el ensayo de migración se efectúa sobre el material polimérico genérico y no sobre el envase final, se usa la relación S/V real. Si esta relación no se conoce, puede usarse una relación S/V = 6 dm²/litro.

Tabla 2.III.12.1.1- Condiciones empleadas para los diferentes simulantes en los ensayos de migración global

| <u>Simulante A</u> | <u>Simulante B</u> | <u>Simulante C</u> | <u>Simulante D</u> |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| agua destilada | acido acetico 3% | etanol 10% | isooctano |
| 40°C/10 d | 40°C/10 d | 40°C/10 d | 20°C/2 d |

2.III.12.1.1- Caracterización mediante FT-IR del residuo de los ensayos de migración

El residuo proveniente de las diferentes muestras luego de ser pesados se caracterizó mediante espectroscopía infrarroja. Para ello se confeccionaron pastillas de KBr conteniendo

el residuo mencionado o, en el caso del residuo del simulante D, se colocó la muestra líquida de característica viscosa sobre un cristal de ZnSe. Las muestras así preparadas fueron analizadas por transmisión, utilizando 64 barridos.

2.III.12.2- Límite de Composición de isocianatos

De acuerdo a lo discutido en la introducción (sección 1.V.2.4), la presencia de este componente en concentraciones mayores a 1 ppm en la película final, determina la imposibilidad de empleo de estos materiales a base de poliuretanos en contacto con alimentos. En las secciones siguientes se describirán los pasos realizados para su determinación.

2.III.12.2.1- Preparación de las muestras

Se utilizó para la determinación y cuantificación de isocianato libre una técnica adaptada de las desarrolladas por Driffield y col. (2007) y por Jiang y col. (2009). Para esto, se tomó una película de PU de 6 dm² de superficie, se cortó en porciones de aproximadamente 1 cm², las cuales se sumergieron en 50 ml de acetonitrilo, manteniéndose durante 18 horas a 40 °C. Una vez cumplido ese tiempo, se retiró la muestra, se filtró el extracto y se tomaron varias porciones de 2 ml, siendo cada uno adicionado con 1 ml de una solución de dibutilamina (DBA) en acetonitrilo de concentración 0,03 mg/ml ($2,32 \times 10^{-4}$ M). Estas muestras se mantuvieron a 4 °C y protegidas de la luz hasta el análisis.

2.III.12.2.2- Equipamiento y condiciones de ensayo

Se utilizó un equipo HPLC (Agilent, HPLC modelo 1100), en las siguientes condiciones de operación:

- Columna Kinetex C18 de 100*2,1 mm con relleno de 2,6 micrones
- Fase Móvil: acetonitrilo/ácido fórmico 99,95/0,05, a un caudal de 0,25 ml/min
- Detección por espectrometría de masas con fuente de ionización ESI positivo, gas de secado a 300°C y 8 l/min, nebulizador a 30psi y potencial de corona de 4000V, el fragmentador (gas de colisión) fue ajustado a 60eV.

Debido a la necesidad de determinar concentraciones extremadamente bajas del compuesto de interés, se optó por utilizar el modo SIM (selected ion monitoring, o detección selectiva de iones), el cual aumenta notablemente la sensibilidad. En dicho modo, se escoge la relación m/z del ión de interés y se registra la intensidad de esa señal durante la corrida

cromatográfica. En este caso, se utilizó el valor de M+H (PM=287), correspondiente al ión formado en la fragmentación del IPDI-DBA.

Para la curva de calibración se utilizaron diluciones de IPDI y de DBA en acetonitrilo. La adquisición y análisis de datos se realizó mediante la estación cromatográfica *Chemstation*.

2.III.13- Ensayos de migración de los aditivos

Se estudió, mediante espectroscopía UV en un equipo Fluorat-02 (Lumex, Rusia), la migración de los diferentes aditivos incorporados en las películas hacia un simulante alimenticio. En el caso de los aditivos antioxidantes, por su naturaleza lipofílica, se utilizó isooctano (simulante D alternativo); mientras que para los aditivos antimicrobianos, el medio utilizado fue agua destilada (simulante A).

Se utilizaron para el ensayo películas circulares de 25 mm. de diámetro con un espesor aproximado de 200 μm y un peso debidamente registrado con balanza analítica. Cada película (por triplicado) fue sumergida en un volumen exactamente medido del medio simulante. Periódicamente se tomaron muestras del medio y se procedió a la medida espectrofotométrica, reincorporando luego la muestra al frasco. Como blanco de cada ensayo se utilizó el medio en el que estaba sumergido la película y como muestra control, una película de poliuretano sin aditivar.

Previo a estos ensayos, se realizaron las curvas de calibración correspondientes para los aditivos utilizados. Las medidas se realizaron a 282 nm para BHT, a 287 nm para α -tocoferol y a 254 nm para PS.

2.III.14- Evaluación de la acción antioxidante

Mediante el seguimiento de bandas características en el espectro IR, se evaluó el efecto antioxidante de las películas activas. Para este ensayo se colocaron 25 ml de aceite de soja comercial en frascos de vidrio y se sumergió en los mismos una película de 4,5 cm de diámetro y aproximadamente 250 μm de espesor con las diferentes concentraciones de BHT o α -tocoferol. La estabilidad oxidativa fue ensayada a 60° C, evaluando también una muestra sin aditivar a modo de control. Cada determinado tiempo, y previa agitación, se tomaron muestras de cada frasco y se obtuvieron los espectros FT-IR con el accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) de diamante del equipo Spectrum One (Perkin Elmer, EEUU). Los espectros vibracionales fueron comparados entre ellos y con el de la muestra control a tiempo

cero. La aparición o modificación de ciertas bandas permite determinar el desarrollo de un proceso oxidativo en las muestras analizadas. Durante el transcurso del ensayo se obtuvieron espectros UV-visible de las películas, a fin de observar cambios en la intensidad de las bandas atribuidas al aditivo.

2.III.15- Evaluación de la acción antimicrobiana

Para cada concentración de aditivo y hongo a evaluar se utilizó el siguiente método de preparación. En primer lugar se depositaron 4 ml de la dispersión poliuretánica aditivada en una caja de Petri de 9 cm de diámetro, y luego del secado y curado, se obtuvo una película continua de aproximadamente 200 μm en toda la superficie inferior de la placa de Petri. Las películas formadas sobre las placas fueron esterilizadas por radiación UV (Rayonet RPR 3500) durante 30 minutos.

El medio de cultivo agar-papa-dextrosa (PDA) se preparó según las instrucciones del fabricante. Diez mililitros del medio estéril fueron trasvasados a cada placa para formar una capa sobre la película.

Las cepas de *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger* y *Penicillium sp.*, donadas gentilmente por la cátedra de Microbiología de Alimentos de la Facultad de Veterinaria (UNLP), se mantuvieron en picos de flauta de PDA a 38 °C y fueron subcultivadas cada 4 semanas.

La suspensión de esporas se preparó de acuerdo al método descrito por Weng y col. (1999), de la siguiente manera. Diez mililitros de agua destilada estéril se añadió en cada tubo de ensayo conteniendo el hongo de interés. La superficie del agar se raspó suavemente con un asa de siembra. Los contenidos se transfirieron a un matraz de 100 ml con agua destilada estéril, conteniendo perlas de vidrio (de aproximadamente 5 mm de diámetro). El matraz se agitó vigorosamente para liberar las esporas. La suspensión agitada se filtró (lana de vidrio estéril) para separar los fragmentos de micelio. La densidad de esporas se ajustó a aproximadamente 10^5 esporas/ml mediante el conteo en una cámara de Neubauer, diluyendo con agua destilada estéril. Con una micropipeta se tomaron 10 μL de la suspensión (alrededor de 1000 esporas) y se inoculó en el centro de la placa. Las placas se mantuvieron a 38 °C durante 4 días. El diámetro máximo promedio de las colonias expresado en centímetros, se utilizó para representar el crecimiento del hongo. El ensayo se realizó por triplicado. Además de las películas aditivadas se prepararon muestras con películas sin aditivar y muestras sin película.

3-RESULTADOS

3- RESULTADOS

3.1- Preparación y caracterización de la matriz poliuretánica

Las propiedades físicas, térmicas y mecánicas de los sistemas poliuretánicos están dadas, como en la mayoría de los sistemas poliméricos, por su microestructura. En el caso particular de los poliuretanos, la característica segmentada explicada anteriormente, así como los tipos de segmentos duros y blandos, su estequiometría, el peso molecular y su distribución, y el método de síntesis, entre otros aspectos, serán responsables de las propiedades finales del material (Lee y Hsu, 1989).

Las técnicas que aportan información valiosa sobre las características de los dominios duros y blandos y de la relación entre los mismos son muchas, pero dentro de ellas la espectroscopía infrarroja, la calorimetría diferencial de barrido, la difracción de rayos X a bajo ángulo y los ensayos de tracción, son algunos de los más utilizados para caracterizar este tipo de sistemas y han sido empleados en este trabajo.

3.1.1- Obtención de las películas poliuretánicas y caracterización macroscópica

Mediante el método de síntesis de dispersiones acuosas de poliuretano empleado en este trabajo, se obtuvieron dispersiones estables con un contenido de sólidos de aproximadamente 30 % p/p. El pH final de las dispersiones fue de alrededor de 8. Las dispersiones formaron películas continuas por moldeo (*casting*) sobre superficies de teflón a temperatura ambiente (Fig. 3.1.1.1 a y b).

Las películas fueron fácilmente removibles del molde, sin necesidad de aplicar fuerzas que pudiesen estirar la película y por lo tanto modificar alguna propiedad de la misma. Esta técnica permitió obtener películas con espesores de aproximadamente 200 μm , el cual podía variarse según la cantidad de la dispersión utilizada. La densidad de las películas fue en todos los casos de aproximadamente 1,024 g/cm^3 .

Como se observa en la Fig 3.1.1.1 las películas poliuretánicas obtenidas fueron brillantes, transparentes e incoloras. Estas características ópticas, que permiten una gran versatilidad en las aplicaciones, fueron confirmadas mediante espectroscopía UV-visible.

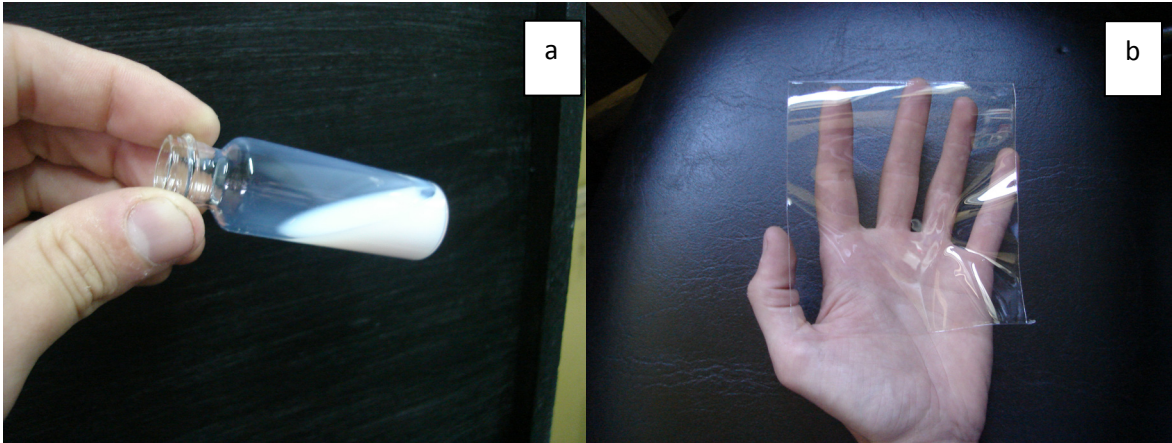


Fig 3.I.1.1- Productos poliuretánicos obtenidos a) Dispersión poliuretánica, b) película poliuretánica (PU)

3.I.2- Caracterización microscópica

3.I.2.1- Espectroscopía UV-visible

La baja absorbancia de las películas de PU, determinada en la región del espectro visible (400 - 800 nm) está en concordancia con la alta transparencia que poseen estos sistemas. A mayores valores de energía ($< \lambda$) se observan dos bandas con máximos a 208 y 222 nm. Debido a la complejidad del sistema, es difícil establecer exactamente a que transición (o transiciones) corresponden esos picos. Sin embargo, por la ubicación del pico,

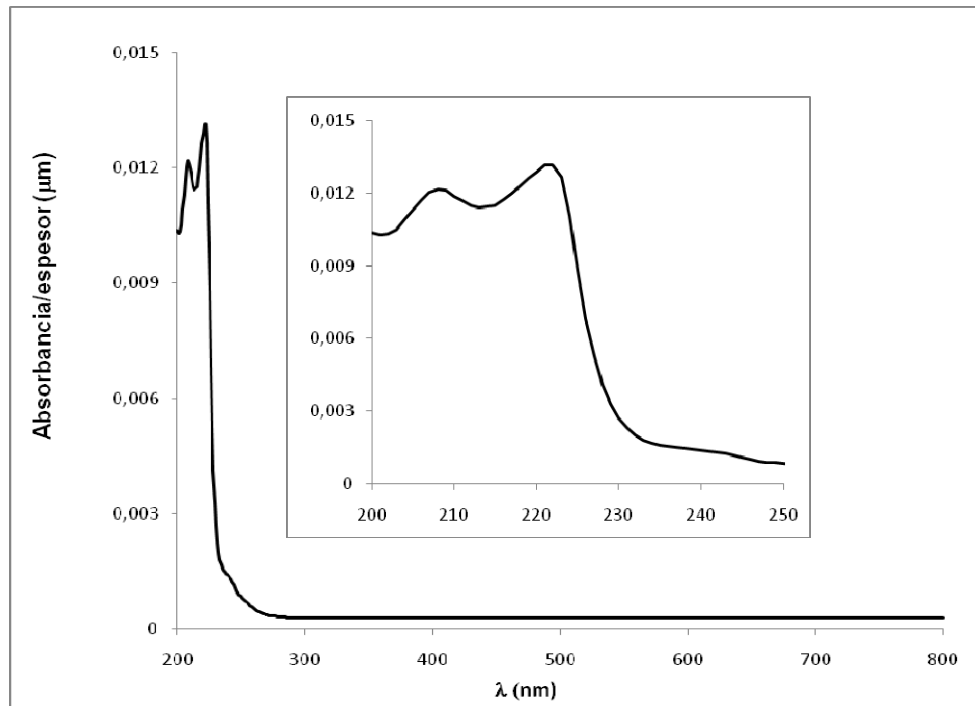


Fig. 3.I.2.1.1- Espectro UV-visible de la película poliuretánica (PU)

es probable que estas transiciones electrónicas estén asociadas a heteroátomos, más precisamente a transiciones de tipo $n \rightarrow \sigma^*$ involucrando al átomo de oxígeno. La transición electrónica $n \rightarrow \pi^*$ de los grupos carbonilos presentes en el poliuretano se observó como un hombro a aproximadamente 240 nm.

3.I.2.2- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las películas presentan una superficie continua y homogénea, el corte transversal no evidencia fisuras ni heterogeneidades (Fig 3.I.2.2.1). Al encontrarse el polímero en estado vítreo (ver 3.I.2.4) al momento del corte, por inmersión en N_2 líquido, dicha fractura fue del tipo frágil, sin rebordes o estiramientos (ASM International, 2003).

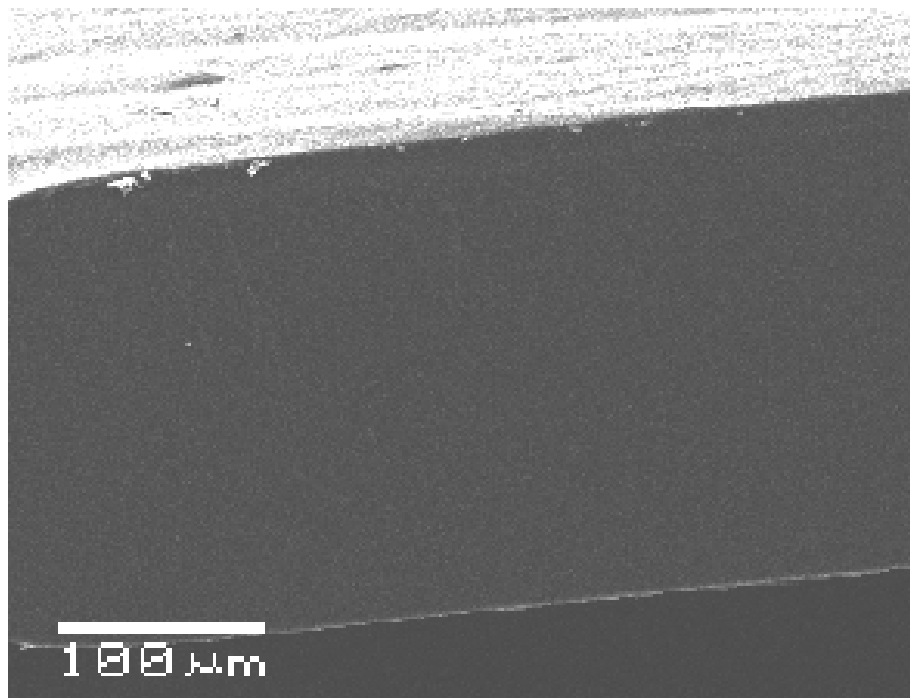


Fig 3.I.2.2.1- Imagen SEM del corte transversal de una película de PU

3.I.2.3- Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía infrarroja es una herramienta de gran utilidad en la industria de los polímeros, tanto por su empleo para identificar materiales como para observar cambios en los mismos debido a las interacciones que se producen entre los grupos funcionales del propio material polimérico, o entre éstos y los grupos funcionales de diferentes aditivos agregados al sistema. En los sistemas poliuretánicos en particular se puede, además, estudiar mediante esta técnica la microseparación de fases que se produce entre los segmentos duros (HS) y blandos

(SS) del propio sistema, así como la modificación de esta estructura mediante la acción de diferentes procesos (tratamientos térmicos, curado por aditivos, etc.) y/o agregado de aditivos funcionales. La estructura de fases presente en los poliuretanos influye sobre diferentes propiedades de los mismos, tales como las térmicas y mecánicas.

En la Fig 3.I.2.3.1 puede verse el espectro IR del PU sintetizado en este trabajo y, en la Tabla 3.I.2.3.1, las asignaciones de las bandas que lo componen.

El espectro de PU presenta las bandas típicas correspondientes a los segmentos duros (HS): vibración de estiramiento NH, en la región 3500 cm^{-1} - 3100 cm^{-1} ; el estiramiento C=O

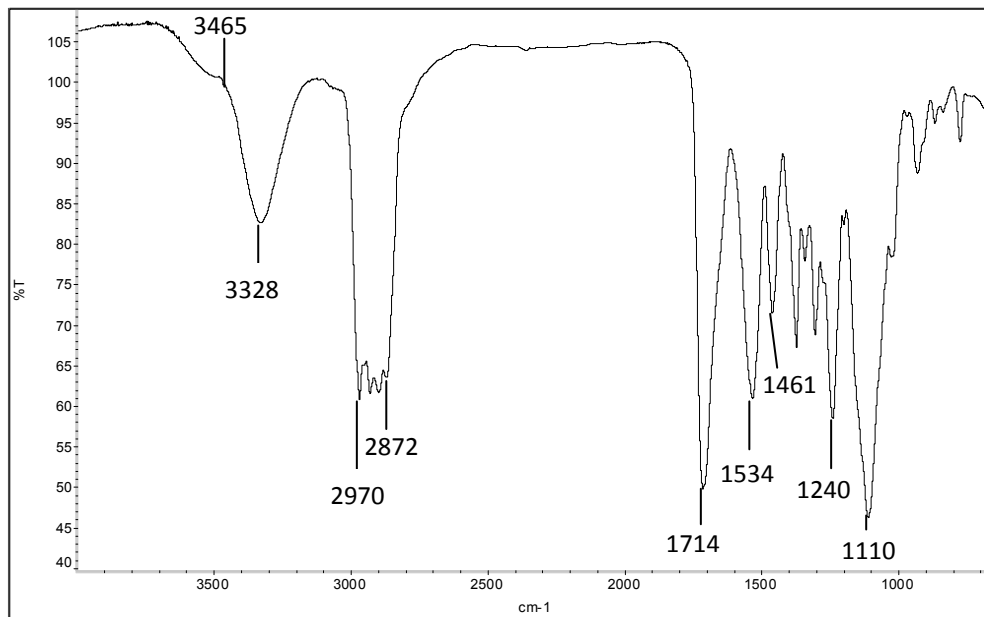


Fig 3.I.2.3.1- Espectro FT-IR de la película poliuretánica (PU)

como una banda ancha con máxima absorción a 1714 cm^{-1} y la banda amida II a 1534 cm^{-1} (combinación de N-H y C-N). También se observan las bandas correspondientes a los segmentos blandos (SS), asignadas principalmente a los grupos C-H (2970 , 2872 , 1461 y 1373 cm^{-1}), y el estiramiento C-O-C del poli-(propilenglicol) (1110 cm^{-1}).

La banda ubicada entre 1210 y 1290 cm^{-1} se asocia al estiramiento C-N llamado comúnmente amida III.

Las regiones correspondientes al estiramiento NH y al estiramiento CO son de particular interés en la investigación de separación de fases en los poliuretanos. La primera se localiza entre los 3100 y 3500 cm^{-1} . El pico a 3328 cm^{-1} ha sido asignado al estiramiento N-H enlazado por puentes de hidrógeno tanto a las uniones uretano como a los grupos urea del polímero, volviéndose cada vez más estrecho a mayor número de interacciones (llamado

comúnmente “ordenamiento”) entre el NH y los grupos citados (Teo y col., 1997). El pico atribuido a grupos N-H “libres” se localiza alrededor de los 3470 cm^{-1} .

La segunda región de interés es la de estiramiento del carbonilo (C=O), que se compone de al menos cinco bandas y se encuentra entre 1760 y 1620 cm^{-1} . La absorbancia a 1636 cm^{-1} representa a grupos C=O con enlaces de hidrógeno a dos grupos N-H de la urea. Este es convencionalmente denominado C=O urea "ordenado", pero no necesariamente indica un dominio cristalino de los segmentos duros. La zona ubicada entre los 1710 y 1650 cm^{-1} está formada por las contribuciones del pico a 1666 cm^{-1} , atribuido a los grupos C=O unidos a un solo grupo N-H de urea o uretano (denominado “desordenado”) y el pico a aproximadamente 1700 cm^{-1} , atribuido a los C=O “libres”. Por otra parte, los C=O uretánicos, enlazados y no-enlazados con hidrógeno se ubican a 1715 y 1732 cm^{-1} , respectivamente (Teo y col., 1997). Los carbonilos uretánicos no enlazados no suelen estar completamente "libres", así como el N-H uretánico puede estar unido a otro carbonilo, o a un oxígeno del éter del segmento blando (Ning y col., 1997; Coleman y col., 1988).

La presencia de determinadas bandas (principalmente las observadas a 3465 y 1714 cm^{-1}) son indicativas de que la separación entre segmento duros y blandos no es completa; mientras que diferentes cambios en estas bandas son indicativos de cambios en la estructura/interacción del material.

Tabla 3.I.2.3.1- Asignación de las principales bandas observadas en el espectro FT-IR de las películas PU

| Nº de ondas (cm-1) | Modo vibracional |
|--------------------|---|
| 3465 | v N-H (uretano, urea; libre) |
| 3328 | v N-H (uretano, urea; enlazado) |
| 2970 | v C-H (asimétrico) |
| 2872 | v C-H (simétrico) |
| 1714 | v C=O (uretano, urea; libre y enlazado) |
| 1534 | Amida II (vC-N + δ NH) |
| 1461 | Deformación angular CH ₂ y CH ₃ |
| 1240 | Amida III (vC-N) |
| 1110 | δ C-O-C (éter) |

3.I.2.4- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las curvas de DSC en los poliuretanos suelen ser difíciles de interpretar debido a que presentan numerosas transiciones como consecuencia de la separación parcial en segmentos duros (HS) y segmentos blandos (SS). Así, se pueden presentar transiciones de primer orden (fusión, T_f) y transiciones vítreas, T_g , para cada uno de estos segmentos, además de posibles procesos de cristalización, reacomodamiento de las cadenas poliméricas y disrupción de enlaces físicos de corto o largo alcance. En algunos casos, los equipos y programas de temperatura utilizados no son suficientemente sensibles para detectar todas esas transiciones, en particular en sistemas con baja cristalinidad, donde las transiciones se producen en un rango extenso de temperatura, lo que dificulta aún más la interpretación.

Las propiedades térmicas de los poliuretanos se relacionan directamente con la interacción entre los segmentos duros y blandos. Los segmentos duros más cortos pueden “disolverse” en la microfase blanda si su dimensión es inferior a la dimensión crítica para la separación de las mismas. Este proceso de “disolución” eleva la temperatura de transición vítrea de los segmentos blandos. Asimismo, los dominios blandos también pueden disolverse en los microdominios duros o quedar atrapados en ellos durante la formación de la estructura polimérica (Koberstein y col., 1992)

El poliuretano (PU) sintetizado en esta Tesis muestra una transición vítrea perteneciente a los SS (T_{gSS}) a $-28,5\text{ °C}$ y otra transición (T_I) con un mínimo a 51 °C . A mayor temperatura se observa una endoterma amplia con dos mínimos en 147 y 177 °C , y otra que comienza a 225 °C (Fig 3.I.2.4.1).

Estos resultados demuestran que la separación entre dominios duros y blandos no es completa, lo cual puede apreciarse al observar la T_{gSS} , la cual es superior a la correspondiente del PPG ($T_g \approx -70\text{ °C}$, Anexo A), indicando cierta afinidad e interacción con los dominios duros, lo cual restringe el movimiento de los segmentos blandos, aumentando el valor de temperatura de transición vítrea de los mismos. La transición observada a aproximadamente 50 °C , no ha sido definida claramente a que evento térmico corresponde. Según Garrett y col.. (2003) esta transición corresponde a una fusión de los segmentos blandos y, el pico exotérmico observado antes de esta endoterma de fusión, está asociado a un proceso de cristalización de los microdominios blandos. La posibilidad de cristalización del poliéter comercial, como el utilizado en este trabajo, fue reportada por Shibatani y col. (1977) mediante RMN, aunque estos autores no encontraron por DSC una transición correspondiente

a la fusión de dicho compuesto. Por otro lado, Choi y col. (2009), sugieren que, si bien no está claro el origen de esta transición, no se la puede atribuir a un proceso de cristalización de segmentos blandos ni de segmentos duros, y proponen que dicha transición está asociada, en los sistemas que estudian, a un proceso de separación espontánea entre HS y SS. En el mismo sentido, Lee y Hsu (1989) observan, isotérmicamente, que a 55 °C obtienen la mayor velocidad de separación de fases. En este trabajo, denominaremos a esta transición como T_I .

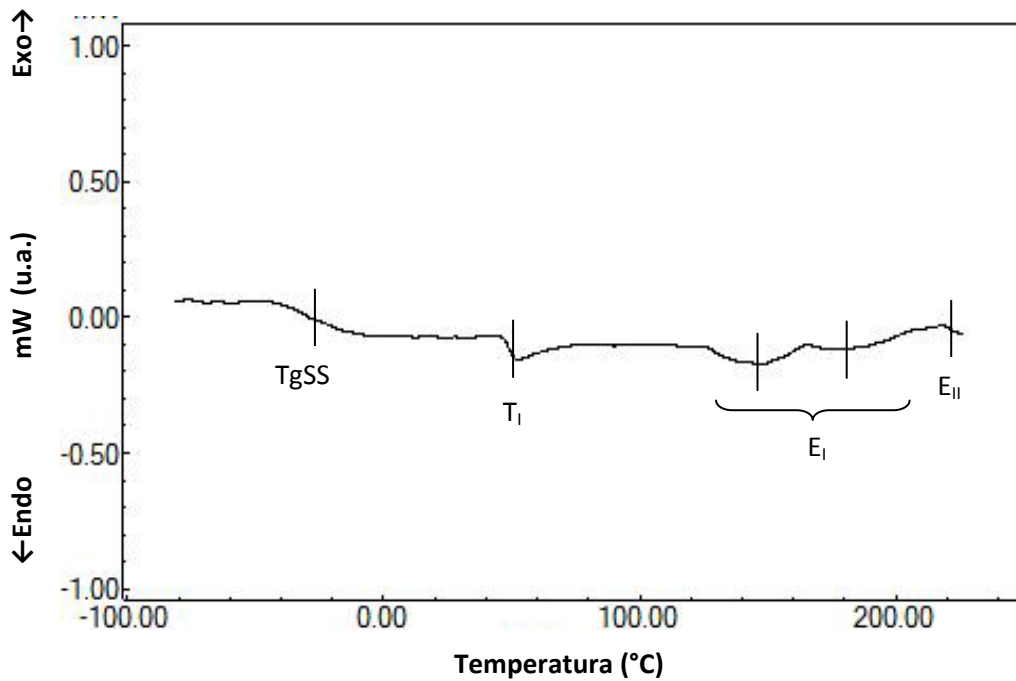


Fig. 3.I.2.4.1- Termograma DSC de la película PU

Las transiciones observadas para los segmentos duros son aún de más difícil interpretación. Varios autores (Koberstein, 1992; Hesketh, 1980; Finnigan y col., 2004; Seymour y Cooper, 1973; Jin y col., 2006), han discutido sobre el significado físico de estas transiciones en diferentes trabajos científicos y, según Jin y col. (2006), todavía no se entiende completamente qué transiciones dan como resultado los eventos térmicos observados. Aún así, se acepta que las endotermias ubicadas entre los 80 y los 230° C están asociadas a diferentes disrupciones de las interacciones (de largo y corto alcance) entre segmentos duros y de la interfase SS-HS, muy relacionado al porcentaje de microdominios duros existente en el poliuretano bajo estudio. Transiciones observadas a más alta temperatura son a menudo asignadas a la fusión de los dominios cristalinos duros (Wang y Cooper, 1983), pero en ocasiones han sido asociadas a la T_{gHS} , y/o a la disociación de los enlaces de

hidrógeno de los dominios duros (Musselman y col., 1999), sin embargo, el comienzo de la degradación del polímero hace dificultosa su observación.

La conocida labilidad térmica del puente de hidrógeno ha dado lugar a la interpretación de datos de análisis térmico en términos de disrupción de dicho enlace. Específicamente, la endoterma en la región de 80°C se ha atribuido a la disociación de los enlaces de hidrógeno entre los segmentos blandos y duros, mientras que una endoterma alrededor de 150 a 170 °C está relacionada con la ruptura de puentes de hidrógeno entre dominios rígidos (Seymour y Cooper, 1973). Leung y Koberstein (1985) encontraron que, en muestras tratadas térmicamente (calentadas por encima de la Tg y luego enfriadas rápidamente), los dominios se separan espontáneamente, lo que es indicado por una exoterma que se inicia entre los 40 y los 80°C por encima de la TmSS.

En el PU se observa una endoterma bimodal, con mínimos en 147 y 177°C, a la cual denominaremos E_I, y una endoterma estrecha que comienza a 225° C, E_{II}. Las endotermas E_I se pueden atribuir a la disrupción de interacciones de largo alcance en los segmentos duros (Seymour y Cooper, 1973). Debido a la distribución en la longitud de dichos segmentos se pueden observar varias transiciones dentro de cada pico. Una reacción exotérmica se observa inmediatamente después del segundo pico de la endoterma E_I, lo cual puede deberse a dos factores: el primero puede ser un proceso de cristalización de segmento duros que derive en la E_{II} (si consideramos esta endoterma como la TfHS), otra posibilidad es que esta reacción exotérmica esté relacionada con una reducción en la energía libre producida por los segmentos duros ganando movilidad suficiente para separar las fases y reducir el área interfacial (Finnigan y col., 2004). La endoterma E_{II} se encuentra unos grados por encima de la temperatura inicial de descomposición (IDT) de este sistema (Anbinder y col., 2009), por lo tanto no sería correcto afirmar que E_{II} se trata de una transición de primer orden correspondiente a la fusión de los dominios duros.

3.1.2.5-Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS)

La curva de SAXS del PU presenta una baja intensidad de dispersión en el intervalo de q desde 0.02 hasta 0.30 Å⁻¹ (Fig 3.1.2.5.1). Esto da cuenta de una estructura principalmente amorfa, con una baja separación de microfases de segmentos duros y blandos. Esta matriz, con una interacción relativamente buena entre las fases, se debe principalmente al bajo

contenido de segmentos rígidos (20,5% p/p), a las diferentes longitudes de estos segmentos y al tipo de polioli (PPG) que forma los segmentos blandos.

El espectro SAXS del PU muestra un máximo característico ancho centrado alrededor de $0,10 \text{ \AA}^{-1}$, lo cual indica una periodicidad en la distribución espacial de los microdominios duros, diferenciándose del resto de la matriz poliuretánica por el valor de densidad electrónica local. El PU preparado en este trabajo es un polímero con una estructura de microfases débilmente definidas. Al encontrarse en un estado amorfo, las microfases pueden deberse tanto a asociaciones entre los segmentos duros como a fases enriquecidas con segmentos blandos. La distancia de Bragg, d , define una distancia característica del material y está determinada por la ecuación $d = 2\pi/q^*$, donde q^* es el valor de q para el máximo de la curva. En el caso del PU, esta distancia característica toma un valor de 63 \AA ($q^* = 0,1 \text{ \AA}^{-1}$). Este valor puede asignarse al espacio interdominio en el poliuretano (es decir, la distancia entre dos dominios duros). Este valor indica que este material es un sistema nanoestructurado formado por nanofases de aproximadamente $6,3 \text{ nm}$.

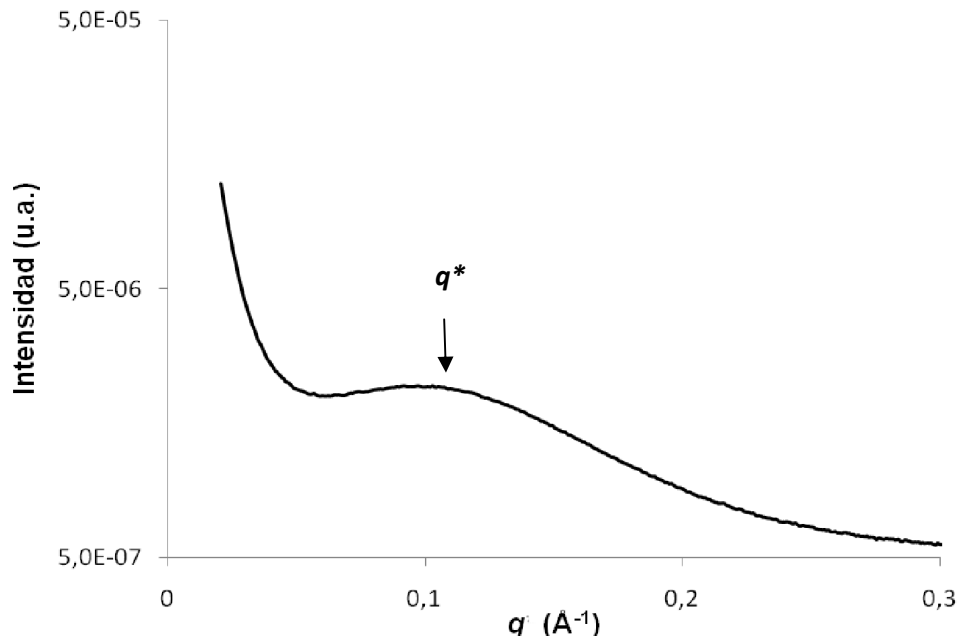


Fig. 3.I.2.5.1- Espectro SAXS de la película PU

3.I.2.6- Propiedades Mecánicas

Los poliuretanos combinan buenas propiedades de dureza y tenacidad con flexibilidad, incluso a bajas temperaturas. Esto convierte a las películas poliuretánicas en sistemas con excelentes propiedades mecánicas. Esta combinación de propiedades se atribuye a la

segregación parcial del polímero en regiones duras y blandas, y a la posibilidad de encontrar enlaces de puente de hidrógeno entre los enlaces uretano de las diferentes cadenas.

En el poliuretano estudiado en este trabajo (PU) se obtuvo un valor de tensión en el punto de ruptura de aproximadamente 19 MPa y una elongación máxima de 400 % (Tabla 3.I.2.6.1)

A temperatura ambiente, los segmentos blandos, además de poseer uniones C-O-C, se encuentran por encima de su T_g (ver 3.I.2.4) y, por lo tanto, poseen una rotación relativamente libre, lo cual le imparte al polímero las características propiedades elastoméricas. Por otro lado, los dominios duros se encuentran por debajo de su T_g o T_m y serán los que afectarán principalmente el valor del módulo elástico, la fuerza de tensión y la deformación permanente, entre otras propiedades del sistema (Koutsky y col., 1970).

Se sabe que la resistencia a la tensión y el comportamiento elástico de estos sistemas se relacionan directamente con la estabilidad de los puentes de hidrógeno dentro de los dominios rígidos y entre los segmentos duros y blandos, los cuales actúan como puntos de unión de la matriz (Lee y Hsu, 1989).

En la Tabla 3.I.2.6.1 se presenta una comparación entre los datos obtenidos para el sistema sintetizado en esta Tesis y datos bibliográficos de otros polímeros de uso habitual en el área de alimentos.

Tabla 3.I.2.6.1- Comparación de las propiedades mecánicas de PU con las de otros polímeros

| | Tensión en la Ruptura (MPa) | Elongación máxima (%) | Modulo elástico (MPa) |
|------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|
| PU | 19 | 400 | 47 |
| LDPE | 6-15 | 500-700 | 100-250 |
| HDPE | 16-35 | 100-400 | 250-500 |
| PP | 25-40 | 100-600 | 1100-1600 |
| PS cristal | 40-60 | 1-4 | 3000-3400 |
| PVC | 40-50 | 15 | 3000 |

Puede observarse que si bien el módulo elástico del PU es inferior a todos, presenta valores de tensión a la rotura y elongación máxima similares a los de los polietilenos.

3.1.3- Ensayos referentes al CAA

3.1.3.1- Migración Global

Los valores obtenidos para cada simulante evaluado en los ensayos de Migración Global pueden verse en la Fig. 3.1.3.1.1. En la misma, se presenta también el límite de migración global establecido por el CAA para envases plásticos en contacto con alimentos.

Los valores obtenidos para los simulantes agua destilada y solución de ácido acético (A y B, respectivamente), se encuentran por debajo del límite que establece el CAA; en el caso del simulante etanol al 15% (C), el valor límite es superado en casi 2 mg/dm². En cuanto al simulante oleoso (D), el valor obtenido fue de 21 mg/dm², pero al utilizar los factores de reducción 3 y 5, empleados en la mayoría de los alimentos, dicho valor disminuye y se encuentra por debajo de los 8 mg/dm² permitidos por la legislación.

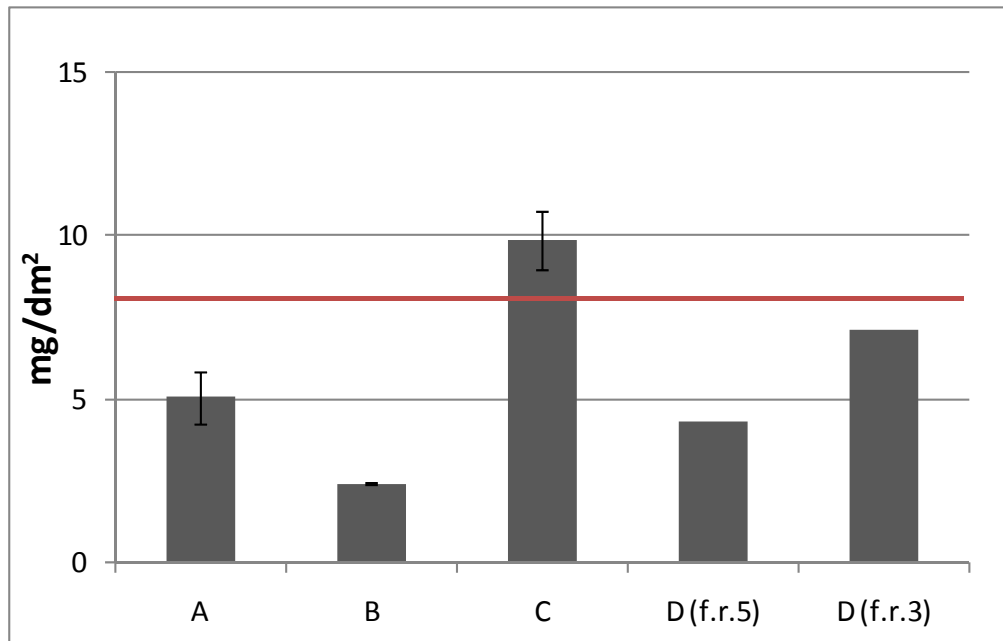


Figura 3.1.3.1.1- Resultados del ensayo de Migración Global efectuado sobre películas de PU con distintos simulantes (A: agua destilada; B: ácido acético; C: etanol 15%; D(f.r.5): isooctano, con factor de reducción 5; D(f.r.3): isooctano, con factor de reducción 3)

Luego del ensayo, los residuos fueron analizados mediante espectroscopía infrarroja a fin de estudiar la composición de los mismos. Los espectros obtenidos se presentan en la Figura 3.1.3.1.2 y las principales bandas encontradas en los mismos se detallan en la Tabla 3.1.3.1.1

Es de esperar que en el residuo correspondiente al simulante oleoso aparezcan bandas relacionadas con especies hidrofóbicas, como cadenas hidrocarbonadas no sustituidas; mientras que en los residuos de los simulantes acuosos (agua, etanol 15% y ácido acético 3%), predominarán los compuestos solubles en estos medios, tales como ácidos, alcoholes, aminas y otros compuestos polares.

El espectro del residuo obtenido con el simulante oleoso (R_D , Figura 3.I.3.1.2) presenta bandas de absorción atribuidas a estructuras hidrocarbonadas de cadena larga y también una banda ubicada a 1108 cm^{-1} característica del estiramiento del grupo C-O-C de un éter alifático. Estos resultados revelan que, a este medio simulante, se liberan principalmente residuos del poli(propilenglicol) que no han reaccionado en la polimerización o bien impurezas del mismo, tales como cadenas hidrocarbonadas sin grupos hidroxilos.

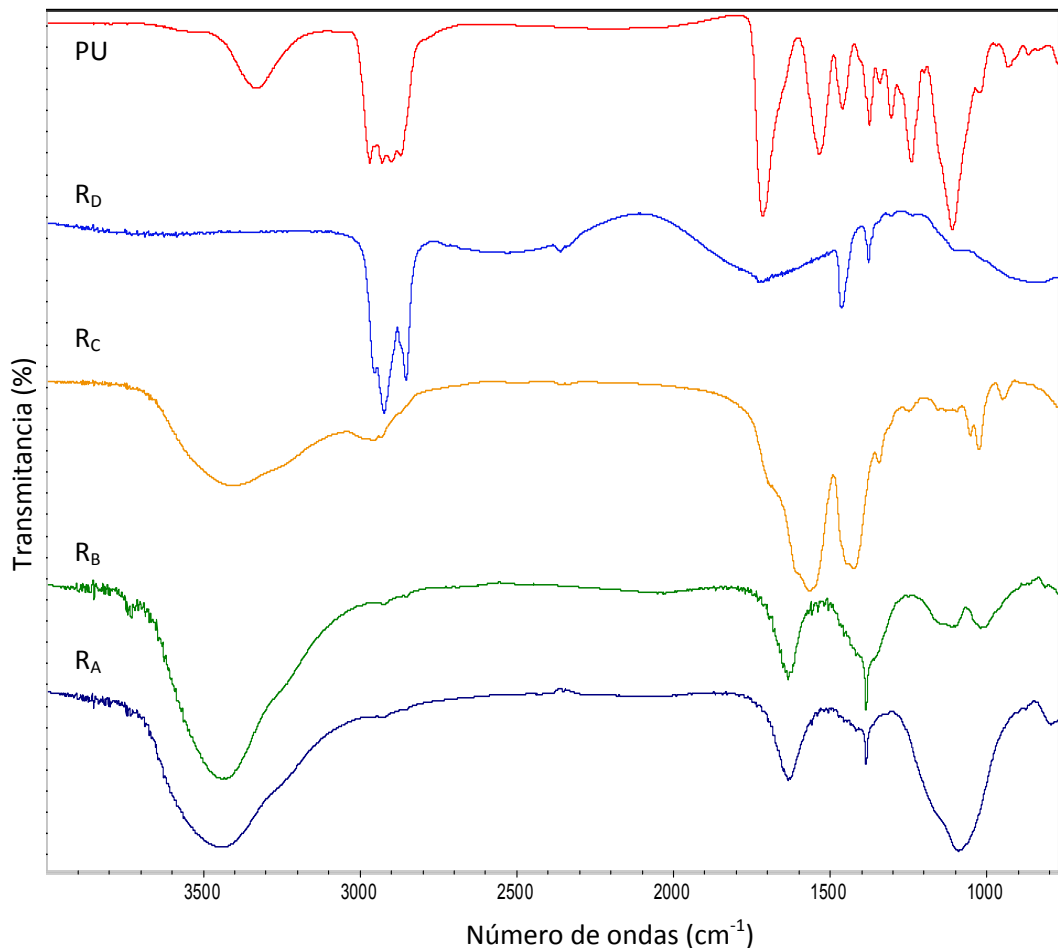


Figura 3.I.3.1.2. Espectros FTIR de PU y de los residuos provenientes de la migración (R_A: residuo en el simulante A; R_B: residuo en el simulante B; R_C: residuo en el simulante C; R_D residuo en el simulante D)

Los espectros infrarrojo obtenidos a partir de los residuos de los simulantes agua y etanol 15% (R_A y R_C , respectivamente) presentan un perfil de bandas muy similar. En dichos espectros se puede encontrar una banda ancha e intensa centrada a 3440 cm^{-1} . Observando los espectros de las diferentes materias primas utilizadas en la síntesis del polímero (Anexo A), esta banda puede atribuirse a grupos OH provenientes de restos de HEMA o a la suma de restos de HEMA y de PPG. También pueden observarse bandas poco intensas correspondientes a grupos CH_2 y CH_3 , también presentes en los espectros del HEMA y el PPG. La banda centrada a 1630 cm^{-1} puede atribuirse al doble enlace del HEMA, aunque es mas ancha que en el compuesto puro; y el pico a 1377 cm^{-1} puede relacionarse con la vibración de deformación angular (“*bending*”) simétrica de los grupos CH_3 del polieter.

En cuanto al residuo proveniente del simulante ácido (R_B), la banda con el mínimo de transmitancia a 3405 cm^{-1} , puede ser asignada a la suma de las bandas de las vibraciones de estiramiento OH provenientes del HEMA, y del DMPA, el cual presenta dos bandas de absorción a 3370 y 3235 cm^{-1} . Estas últimas serían las responsables de modificar la posición de máxima absorbancia, observándose la banda a un valor menor de números de ondas que en el caso de los residuos R_A y R_C . No se puede descartar también una contribución de los grupos OH del PPG no reaccionado.

Tabla 3.I.3.1.1. Asignaciones de las principales bandas observadas en el espectro FTIR de los residuos de migración

| Nº ondas | R_A | R_B | R_C | R_D |
|----------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| 3440 | ν O-H | ν O-H | ν O-H | |
| 2953 | ν antisim CH_3 | | ν antisim CH_3 | ν antisim CH_3 |
| 2924 | ν antisim CH_2 | ν antisim CH_2 | ν antisim CH_2 | ν antisim CH_2 |
| 2854 | | | | ν sim CH_2 |
| 1630 | $\nu\text{C}=\text{C}$ | $\nu\text{C}=\text{C}$ | | |
| 1560 | | ν antisim COO^- | | |
| 1425 | | ν sim COO^- | | |
| 1462 | | | | δ antisim CH_3 |
| 1377 | δ sim CH_3 | | δ sim CH_3 | δ sim CH_3 |
| 1108 | δ C-O-C | | δ C-O-C | δ C-O-C |

Las bandas situadas a 1560 y 1425 cm^{-1} presentes en el espectro del residuo del simulante ácido (R_B) corresponden al estiramiento asimétrico y antisimétrico del grupo $-\text{COO}^-$, respectivamente. Estas bandas aparecen debido a restos del anión del ácido acético con el que se preparó el simulante. En el grupo de bandas con el máximo a 1560 cm^{-1} , aparece un

hombro a 1680 cm^{-1} que coincide con la vibración de estiramiento del grupo C=O del DMPA. A 1027 y 1050 cm^{-1} se observan bandas atribuidas al estiramiento C-O del grupo alcoholico, el cual podría estar asociado con restos de DMPA o de PPG.

Es de interés señalar la ausencia en todos los espectros de la banda a 2260 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del grupo -NCO ($\nu\text{N}=\text{C}=\text{O}$), característica del isocianato. La presencia de restos del monómero IPDI en la película se discute en la siguiente sección.

3.I.3.2- Límite de composición de isocianato.

Debido a la gran reactividad del grupo isocianato, es necesaria la derivatización del mismo con algún compuesto que genere un producto de reacción estable para poder cuantificarlo. Generalmente se utiliza con este fin alguna amina secundaria, para obtener un derivado urea. Tremblay y col., (2003) estudiaron la velocidad de reacción de diferentes isocianatos con cuatro aminas secundarias diferentes; resultando, en orden descendente de velocidad: N-dibutilamina (DBA) > 1-(9-antracénil metil) piperacina (MAP) > 1-(2-(metoxi) fenil) piperacina (MOPIP) > 9-(N-metilaminometil) antraceno (MAMA). Si bien el MAMA es el agente derivatizante con menor velocidad de reacción, es el elegido para el método estándar del European Committee for Standardization (CEN) (EN13130-8:2004) debido a la posibilidad que brinda de ser detectado mediante fluorescencia. Si en lugar del detector de fluorescencia se utiliza un espectrómetro de masas, se pueden obtener resultados muy confiables con el DBA como agente derivatizante, presentando las ventajas de que la velocidad de reacción con el isocianato es mayor y el costo del reactivo es sustancialmente menor. La estructura química del IPDI derivatizado con DBA puede verse en la Fig. 3.I.3.2.1.

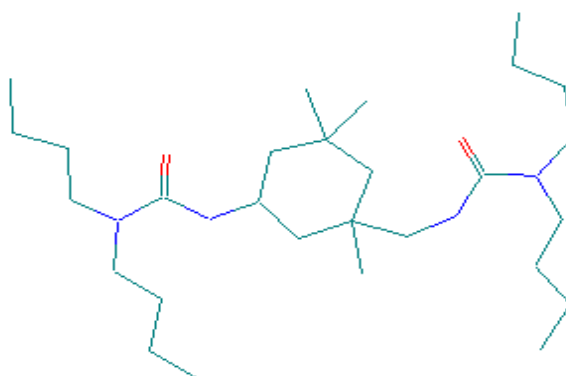


Fig. 3.I.3.2.1- Estructura química del isocianato de isoforona (IPDI) derivatizado con *n*-dibutilamina (DBA)

En la Fig 3.I.3.2.2 puede observarse el cromatograma obtenido para una muestra estándar de IPDI derivatizado con DBA. En el mismo se observa la presencia de dos picos, esto se debe a la presencia de los dos isómeros (*E* y *Z*) en el IPDI (Fig 3.I.3.2.3). En el producto comercial, la proporción en que se encuentran estos isómeros conformacionales es de aproximadamente 75:25 (Varron y col., 2001). Esto implica que la abundancia del isómero *Z* es 3 veces superior al isómero *E*.

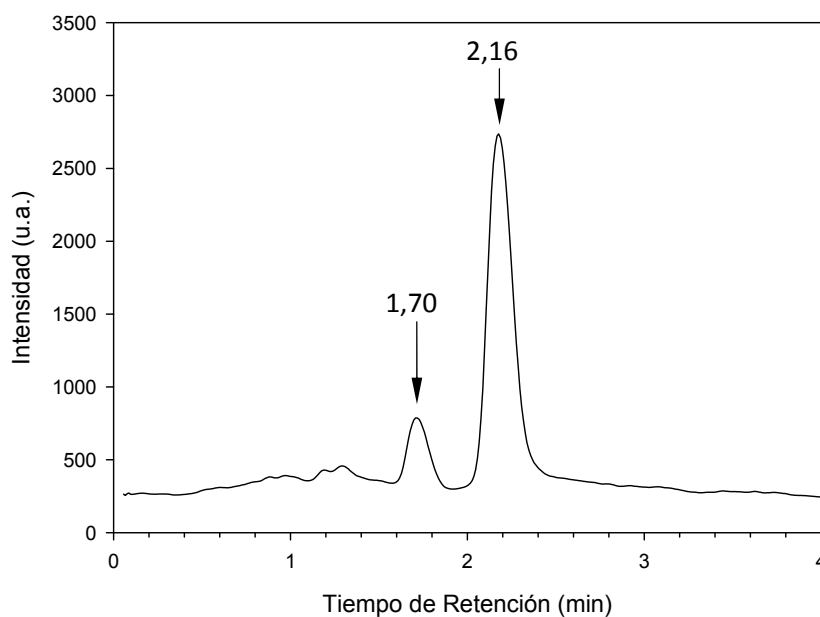


Fig. 3.I.3.2.2- Cromatograma correspondiente a muestra estándar de IPDI-DBA

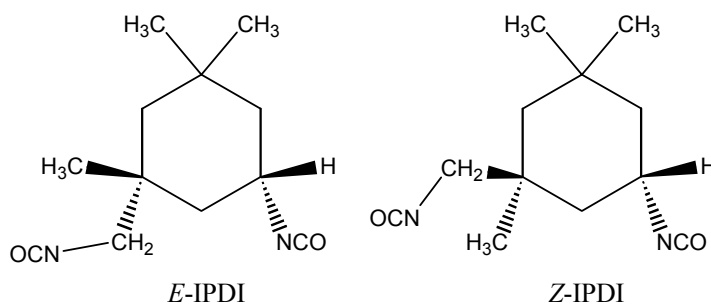


Fig 3.I.3.2.3- Isómeros del isocianato de isoforona (IPDI)

La Fig 3.I.3.2.4 corresponde al cromatograma obtenido para el extracto de la muestra de poliuretano. En la misma se observa un pequeño pico a un tiempo de retención de 2,18 minutos, que se corresponde con el registrado para el isómero *Z* derivatizado. La

cuantificación, empleando la curva de calibración, arroja un valor menor a 1 ppb, cercano al límite de detección estimado y, más importante, tres órdenes de magnitud menor que el valor máximo aceptado por el CAA.

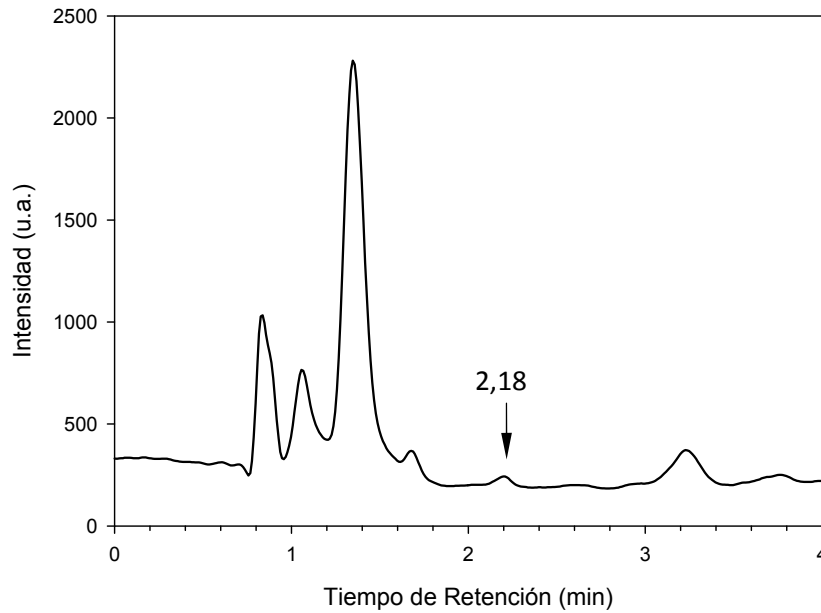


Fig 3.I.3.2.4- Cromatograma correspondiente a la muestra de PU

En base a los resultados obtenidos en 3.I.3.1 y 3.I.3.2, se puede concluir que el material sintetizado en esta Tesis cumple, en líneas generales, con los límites establecidos por el Código Alimentario Argentino para materiales plásticos en contacto con alimentos. Por otro lado, los datos obtenidos en los ensayos de FT-IR sobre los residuos de migración proporcionan una herramienta interesante para “afinar” las cantidades de los diferentes reactivos agregados para la preparación del poliuretano y llegar así a valores aún más bajos de Migración Global.

3.II- Películas con aditivos antioxidantes

3.II.1- Obtención de las películas antioxidantes y caracterización macroscópica

El agregado de las soluciones de BHT y de α -tocoferol a la dispersión poliuretánica en concentraciones de 1, 2 y 5% p/p se realizó sin afectar la estabilidad de la dispersión poliuretánica. Las películas obtenidas, en el caso del BHT, no presentaron separación de fases o poros macroscópicos y exhibieron alta transparencia y brillo en todas las concentraciones estudiadas. Las películas con 1% de α -tocoferol (α -T1) tampoco presentaron irregularidades a simple vista; en cambio, en las películas α -T2 se observó una disminución en la transparencia y en las películas α -T5 la presencia de poros, fallas y segregación de algún componente fue evidente (Fig. 3.II.1.1).

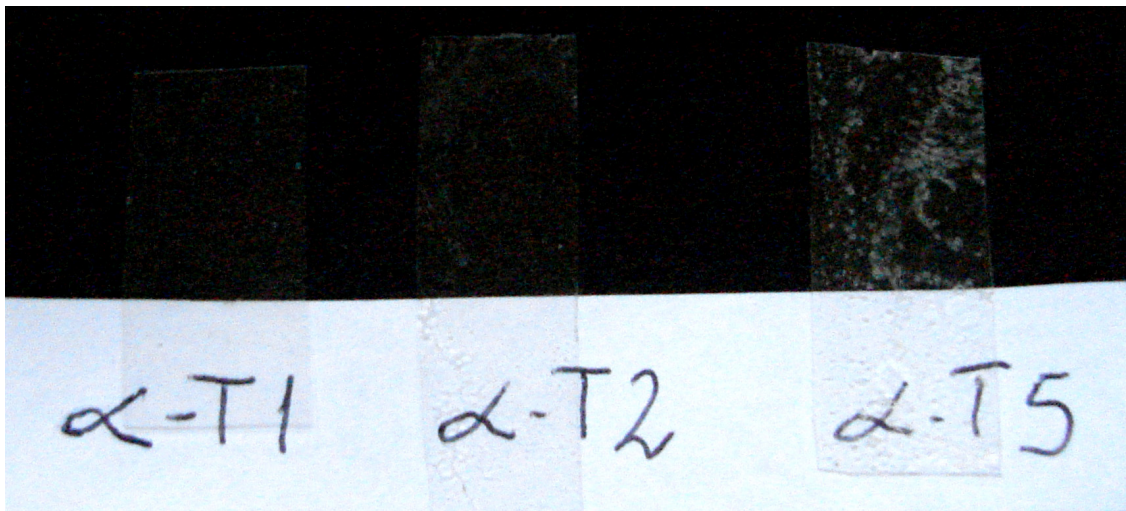
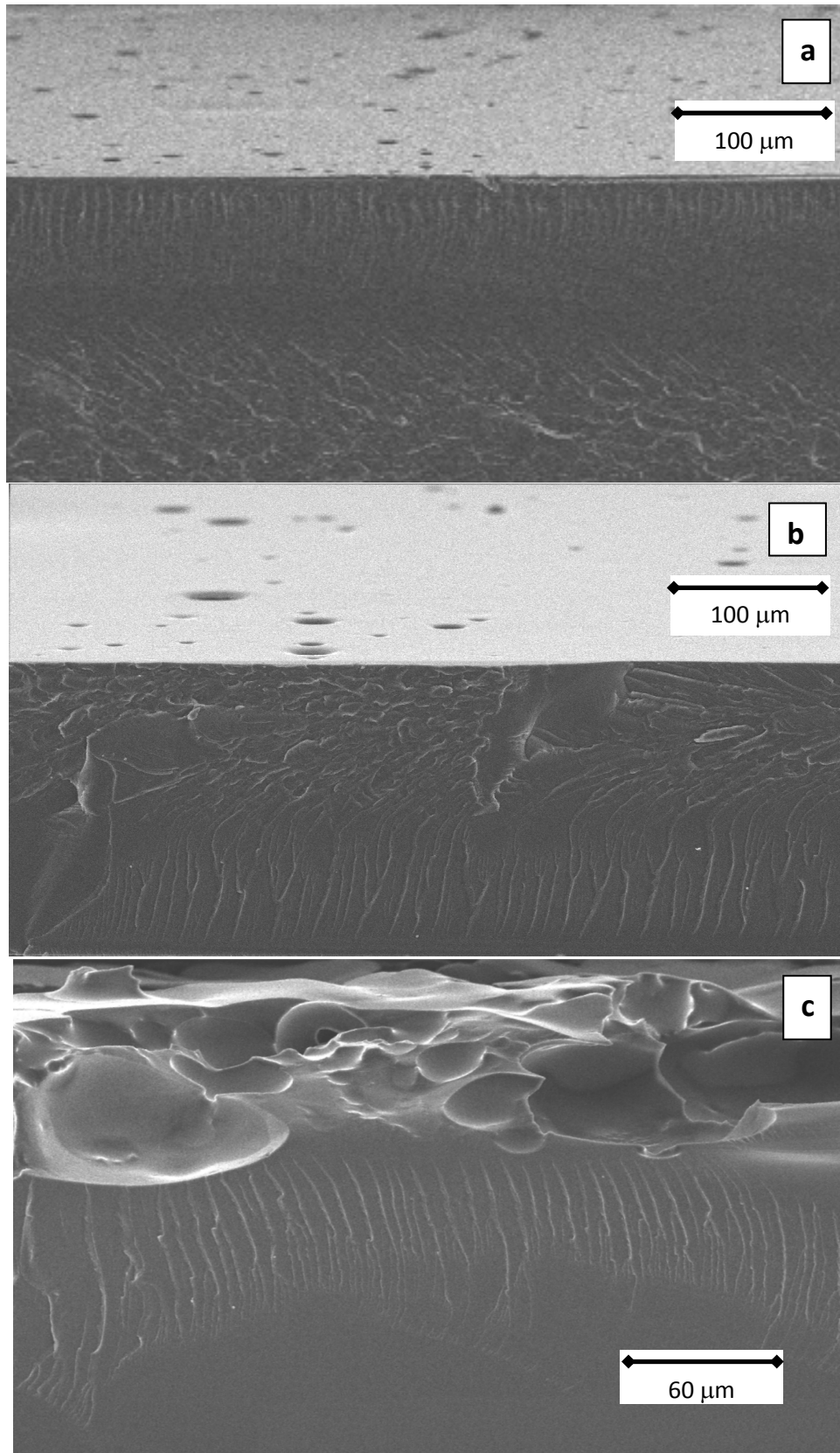


Fig. 3.II.1.1- Imagen macroscópica de las películas aditivadas con α -tocoferol

3.II.2- Caracterización microscópica

3.II.2.1- Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

En forma similar a lo observado macroscópicamente, en las películas aditivadas con BHT no se observan fallas o irregularidades en ninguna de las concentraciones de aditivo estudiadas. Cuando el compuesto agregado es el α -tocoferol se observan, en las películas con 1% de aditivo (Fig 3.II.2.1.1a), discontinuidades de aproximadamente 5 a 10 μm de diámetro, las cuales no habían sido detectadas macroscópicamente. En los cortes transversales observados de diferentes películas α -T1, no se encontraron regiones donde la profundidad de dichos poros sea mayor a 2 μm , indicando un predominio de dichas fallas a nivel superficial.



**Fig. 3.II.2.1.1- Imagen SEM de películas con α -tocoferol.
a) α -T1, b) α -T2, c) α -T5**

Cuando las películas observadas fueron las denominadas α -T2 (Fig. 3.II.2.1.1b), la densidad de poros en la superficie es mayor, encontrándose algunos de mayor tamaño (hasta aproximadamente 50 μm). Como puede observarse, además de los poros superficiales, algunas de las fallas encontradas llegan a una profundidad considerable, y otras se encuentran directamente en el interior de la película.

La falta de continuidad en las películas con 5 % de α -tocoferol, se refleja microscópicamente como una superficie totalmente irregular, con poros superficiales de gran tamaño, en algunos casos atravesando parte o toda la película polimérica (Fig 3.II.2.1.1c)

3.II.2.2- Espectroscopía UV-visible

Los espectros UV-visible de las películas con BHT presentan, además de las bandas correspondientes a la matriz polimérica, un pico con un máximo de absorción a 282 nm, el

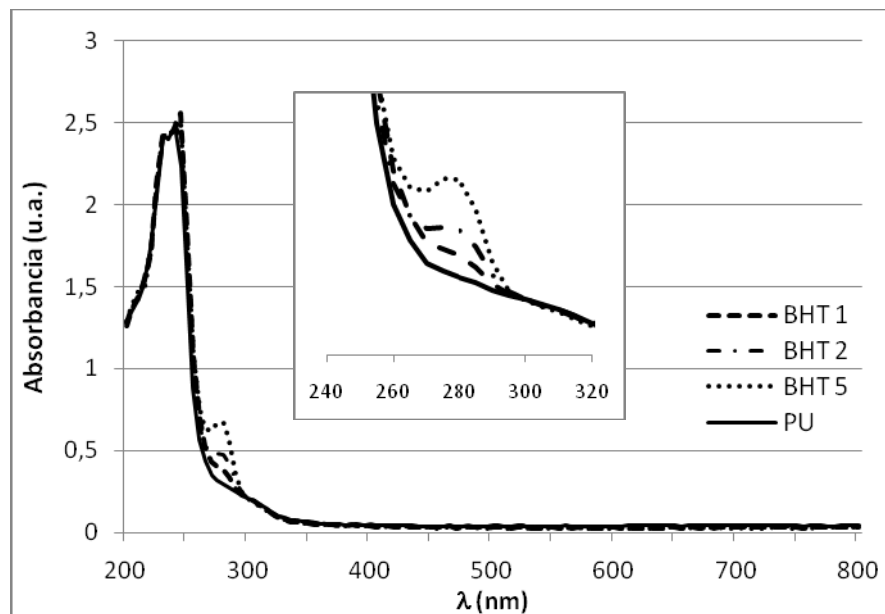


Fig. 3.II.2.2.1- Espectro UV-vis de las películas PU y aditivadas con BHT.

cual incrementa en intensidad con la concentración de aditivo en la película (Fig 3.II.2.2.1). Esta banda ha sido asignada a la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ de los anillos aromáticos, desplazada batocromicamente por la presencia del grupo $-\text{OH}$. La baja absorbancia observada en la región 400 - 800 nm está en concordancia con la alta transparencia visual de estas películas, corroborando lo observado macroscópicamente.

Cuando el aditivo agregado es el α -tocoferol, se observa en el espectro UV (Fig 3.II.2.2.2) una banda centrada en 287 nm asignada, al igual que en el BHT a la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ del anillo aromático, pero desplazado aún a valores de menor energía ($> \lambda$), debido a la estructura del cromano. Asimismo, la menor transparencia de las películas aditivadas con 2 y 5 % de tocoferol, observada macroscópicamente es confirmada en la zona del espectro visible. Este fenómeno puede deberse a un fenómeno de dispersión de la luz debido a la presencia de burbujas o de material segregado en la película.

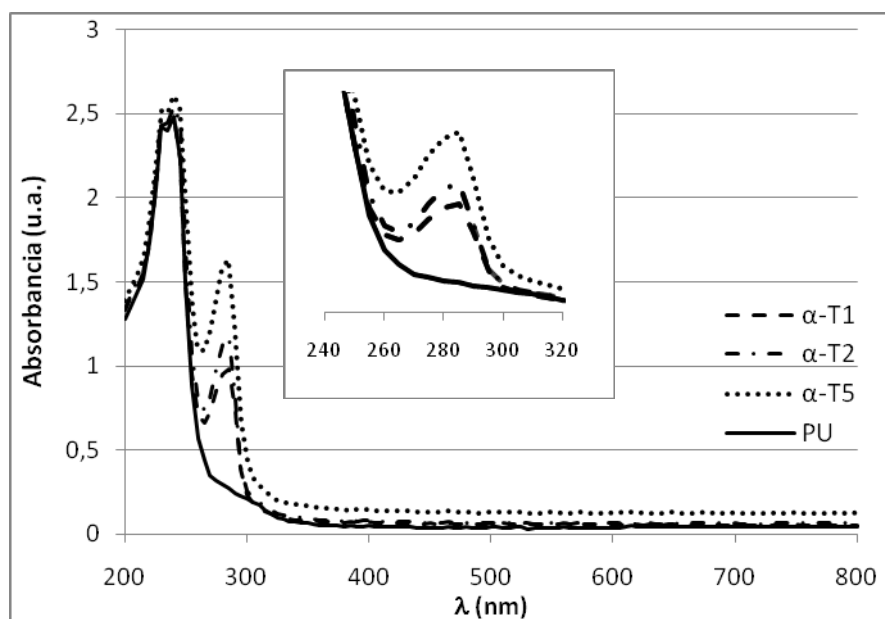


Fig. 3.II.2.2.2- Espectro UV-vis de las películas PU y aditivadas con α -tocoferol

3.II.2.3- Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

El estudio por espectroscopía infrarroja de las películas aditivadas, permite no sólo verificar la presencia de los diferentes aditivos en la película mediante la aparición de bandas características de los mismos en el espectro, sino también aportar información acerca de las posibles interacciones con la matriz polimérica.

3.II.2.3.1- FT-IR/Transmisión

En el caso de las películas aditivadas con BHT, se observa en el espectro una ligera modificación en la relación de intensidades de las bandas correspondientes a los grupos C-H (3000 a 2850 cm^{-1}), debido al aporte de los diferentes grupos metilenos de BHT a la absorbancia en esta región del espectro.

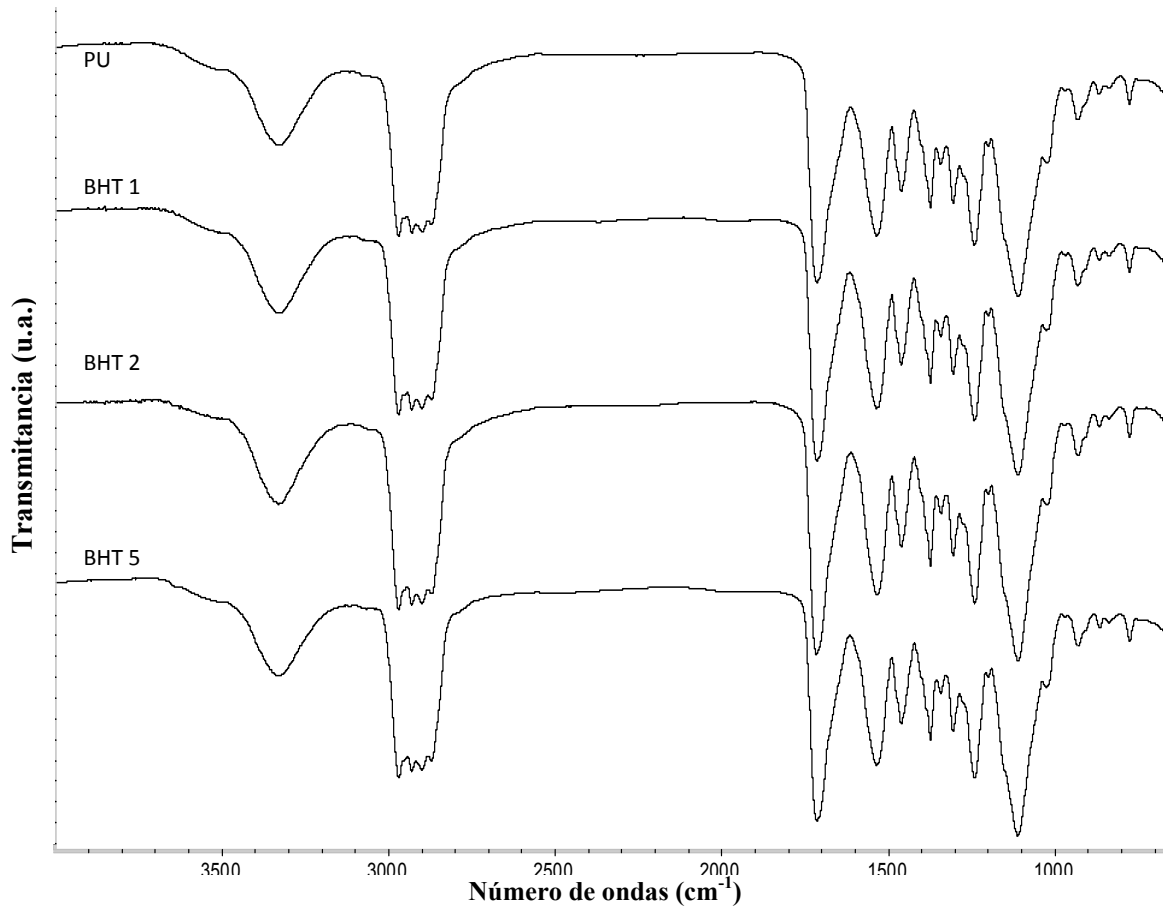


Fig. 3.II.2.3.1.1- Espectro FT-IR de las películas PU y aditivadas con BHT

También puede observarse en estas películas la banda perteneciente al grupo -OH fenólico, la cual aparece a un número de ondas mayor respecto de su posición en el aditivo puro (3643 y 3625 cm^{-1} respectivamente). Este corrimiento puede deberse a la interacción por puentes de hidrógeno del aditivo con los grupos carbonilos (uretanos o urea) o con la función éter de los segmentos blandos. La zona de estiramiento de los grupos N-H (Fig. 3.II.2.3.1.2) no presenta cambios importantes en la intensidad de la banda atribuida a N-H no enlazado a hidrógeno, sin embargo se aprecia un progresivo ensanchamiento de la banda centrada a 3330 cm^{-1} lo cual, como se apuntó anteriormente (sección 3.I.2.3), puede atribuirse a un menor ordenamiento de los enlaces urea y uretano que forman los segmentos duros.

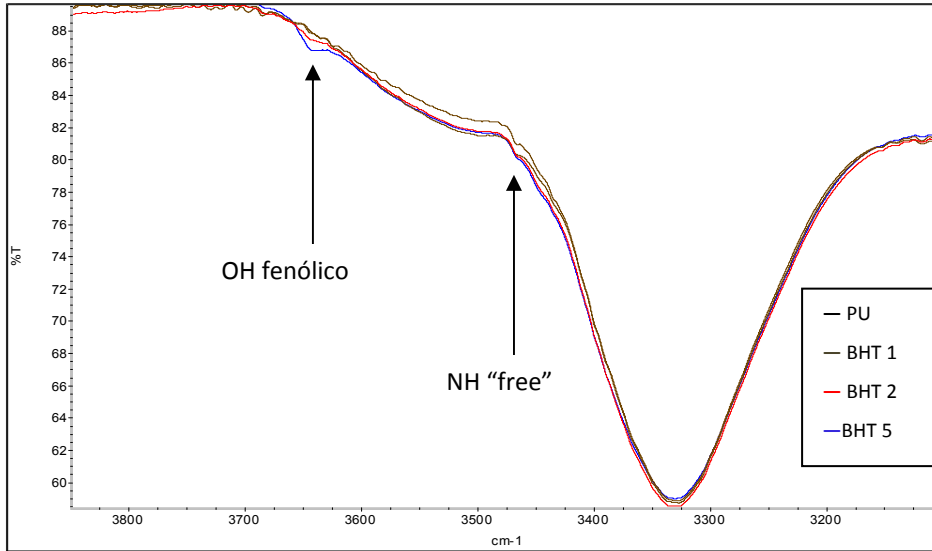


Fig. 3.II.2.3.1.2- Espectro FT-IR de las películas PU y aditivadas con BHT.

Zona 3800 – 3100 cm⁻¹

Este “desorden” de los segmentos rígidos es observable también en la zona de los carbonilos (Fig. 3.II.2.3.1.3), donde se incrementa el valor de intensidad de la banda a 1700 cm⁻¹ y a 1666 cm⁻¹ de los grupos carbonilos-urea libres y unidos a un solo grupo N-H, respectivamente. Estos cambios pueden considerarse como indicativos de que las moléculas de BHT interactúan mediante puentes de hidrógeno con el oxígeno de los grupos C=O y,

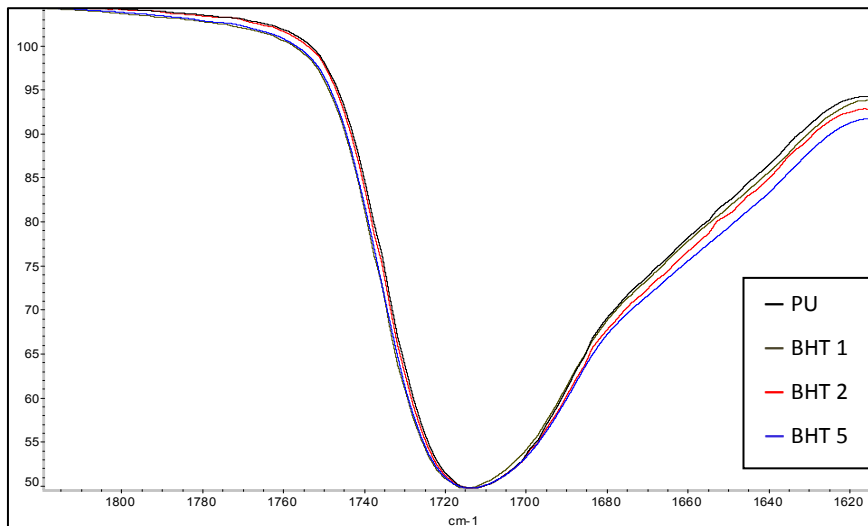


Fig. 3.II.2.3.1.3- Espectro FT-IR de las películas PU y aditivadas con BHT.

Zona 1800 – 1600 cm⁻¹

de esta forma, alteran el orden de los segmentos rígidos de la matriz poliuretánica. Por otra parte, la banda atribuida al grupo éter (1110 cm^{-1}) no presenta cambios significativos con el agregado de BHT.

En las películas aditivadas con α -tocoferol (Fig. 3.II.2.3.1.4) se puede observar a 1758 cm^{-1} , como un hombro de la banda de carbonilos, la vibración asociada al grupo éster, debido a “impurezas” del aditivo, como se explicó anteriormente. También aparecen, al igual que en las películas aditivadas con BHT, diferencias en las bandas entre 3000 y 2850 cm^{-1} .

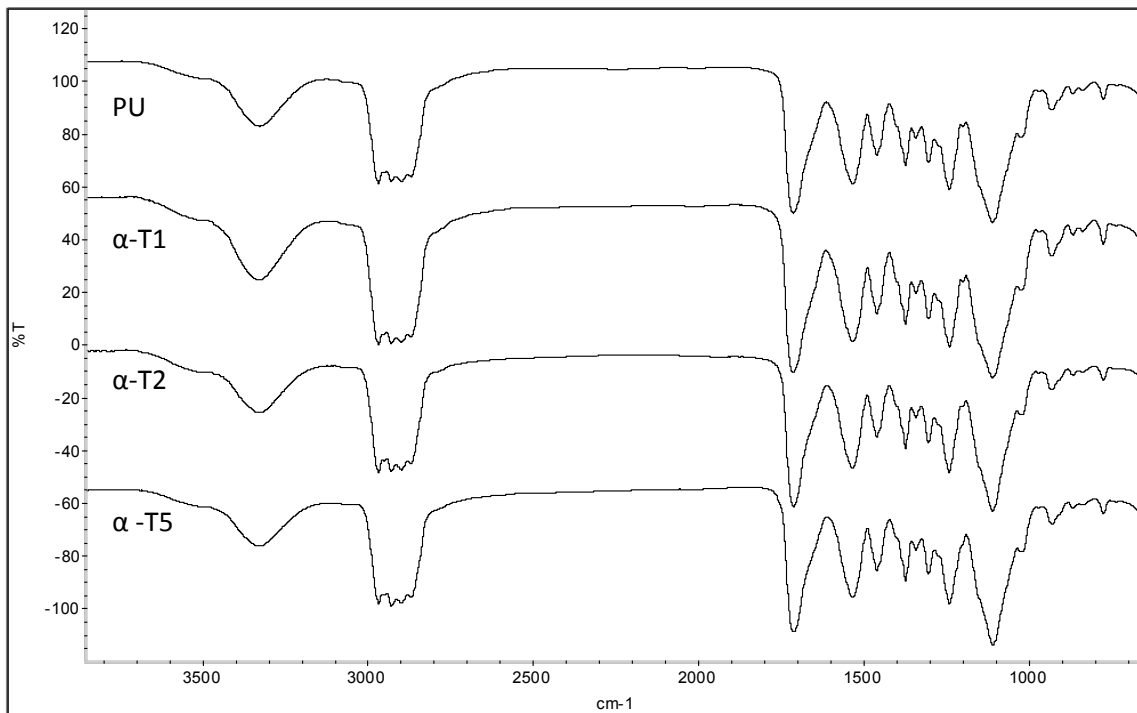


Fig. 3.II.2.3.1.4- Espectro FT-IR de las películas PU y aditivadas con α -tocoferol

Sin embargo, no se observan, en ninguna de las concentraciones estudiadas, cambios o corrimientos de las bandas que pudieran relacionarse con interacciones electrostáticas entre el aditivo y la matriz poliuretánica.

3.II.2.3.2- FT-IR/ATR - Reflectancia total atenuada

Al realizar el análisis de las películas utilizando la técnica de ATR-FTIR, se observa que en las películas conteniendo BHT no existen diferencias entre los espectros vibracionales de ambas superficies de la película (superficie expuesta al aire y superficie expuesta al sustrato durante la preparación de la película) con respecto al espectro de transmisión, a excepción de los cambios propios debidos a la técnica empleada en cada caso. Esto resulta

indicativo de que el aditivo se encuentra incorporado en la matriz polimérica de forma homogénea. En cambio, en las películas aditivadas con α -tocoferol, en los espectros obtenidos mediante ATR (Fig. 3.II.2.3.2.1) aparecen con mayor intensidad las bandas asociadas al aditivo, principalmente en la superficie expuesta al aire, pero también en la que se encontraba en contacto con el sustrato durante la formación de la película. Contrariamente a lo que ocurre en las películas con BHT, en la serie α -T, el aditivo no se encuentra distribuido homogéneamente en todo el espesor de la película, sino que se ha segregado y migrado hacia la superficie, lo cual pudo observarse claramente en las imágenes obtenidas por SEM de estas películas (ver 3.II.2.1). Este comportamiento se atribuye a que el aditivo, por su gran tamaño molecular y la larga cadena hidrocarbonada (hidrofóbica) que posee, no puede incorporarse adecuadamente entre las cadenas poliméricas de la matriz, principalmente entre los segmentos duros de la misma, de manera de establecer interacciones suficientemente fuertes con la matriz como para mantenerse unido a la misma durante la formación de la película y, debido a la menor densidad del aditivo en relación a la dispersión polimérica, el α -tocoferol migra hacia la superficie.

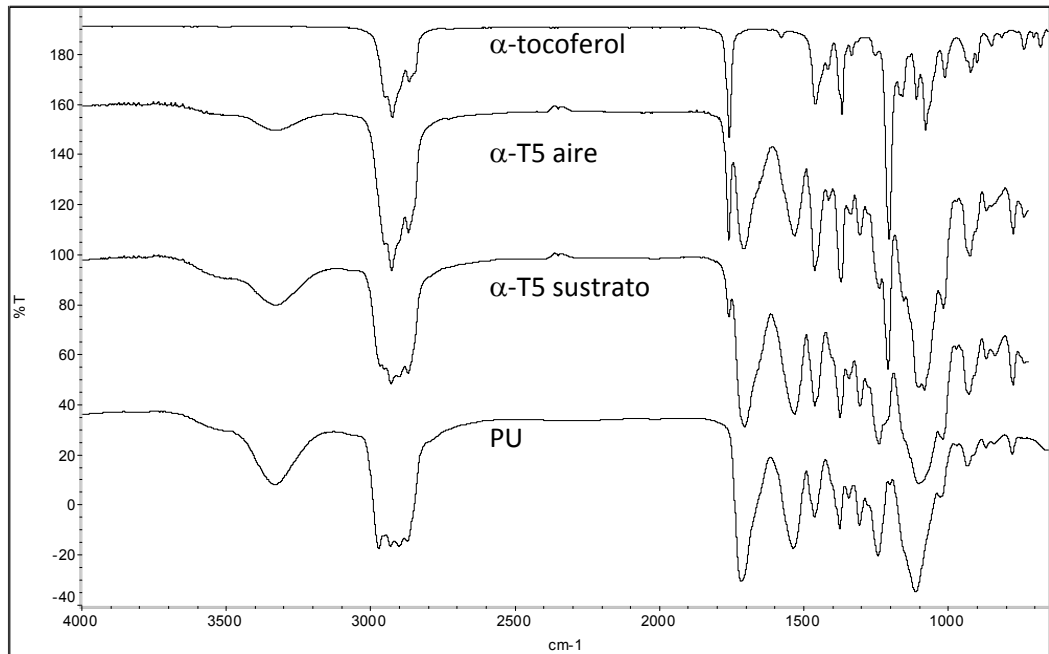


Fig. 3.II.2.3.2.1- Espectros FT-IR/ATR del α -tocoferol, PU y de las dos caras de la película α -T5

3.II.2.4- Dispersión de rayos X a Bajo Ángulo (SAXS)

En las películas aditivadas con BHT se observa, para todas las concentraciones, un decrecimiento en la intensidad del pico a $0,1 \text{ \AA}^{-1}$, mientras que el resto del espectro no

presenta modificaciones con respecto al correspondiente a PU. Cuando el aditivo empleado es el α -tocoferol, no se observan cambios en los espectros independientemente del contenido de aditivo (Fig 3.II.2.4.1 a y b).

Estos datos confirman lo observado anteriormente por FTIR y los resultados obtenidos mediante DSC (ver más adelante). En el caso del BHT, el mismo se encuentra dispersado regularmente en la matriz interaccionando mediante puentes de hidrógeno con los segmentos duros del PU, produciendo una separación entre las cadenas poliméricas por la interrupción de interacciones de corto y/o largo alcance entre las propias cadenas. Estas interacciones modifican alguna distancia característica del material, disminuyendo la intensidad de la dispersión al valor de q^* antedicho. El mayor tamaño molecular del α -tocoferol y la larga cadena alifática (no polar) no permiten que este aditivo se ubique entre las cadenas poliméricas (principalmente entre los segmentos duros, altamente polares) e interaccionar con las mismas, por lo tanto no se verán afectadas las distancias intra e interdominio y no se modificará el espectro SAXS.

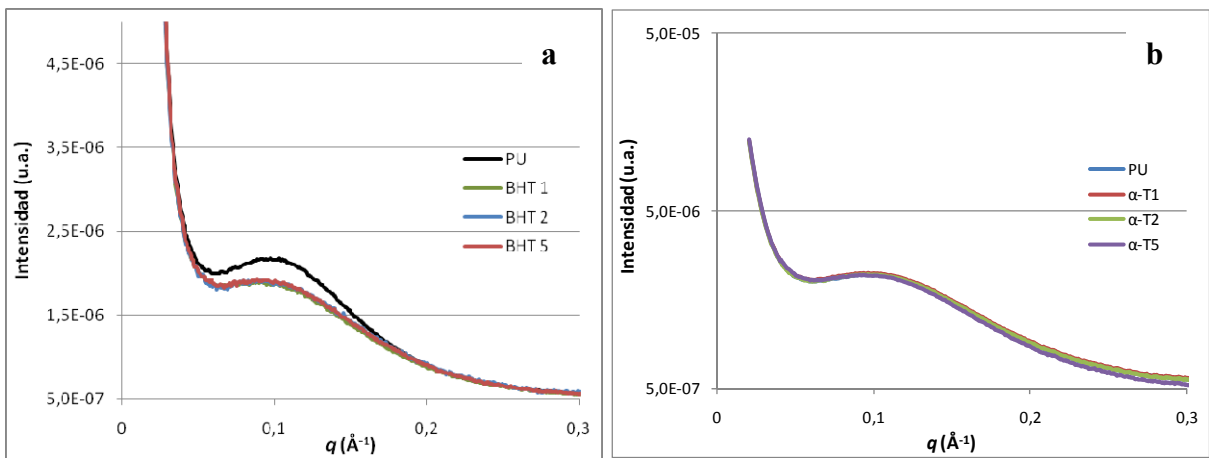


Fig. 3.II.2.4.1- Espectros SAXS de películas PU y antioxidantes a)BHT, b) α -T.

3.II.2.5- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

En las Figuras 3.II.2.5.1 y 3.II.2.5.2, se observan las curvas de DSC de los sistemas conteniendo 1, 2 y 5% de α -tocoferol y BHT respectivamente; la Tabla 3.II.2.5.1 muestra las temperaturas a la cual ocurren los diferentes eventos térmicos. En las películas aditivadas con α -tocoferol se observan dos transiciones a temperatura menores a 0 °C. La primera, ubicada entre -73 y -70°C, correspondería a los segmentos flexibles del polioliol, de acuerdo con la Tg observada para PPG puro (-70 °C) (ver Anexo A), mientras que la otra transición

(alrededor de -30°C) correspondería a la T_{gSS} . El hecho que T_{gSS} se separe en dos transiciones en las películas dopadas con α -tocoferol, puede ser explicado de dos formas. Una posible explicación es que el aditivo favorece la segregación de los microdominios SS y HS, y por lo tanto permite que parte de los segmentos blandos se agrupen y originen la T_g alrededor de -70°C . Otra posible explicación es que las moléculas de α -tocoferol se ubican entre los SS “mas abiertos” ejerciendo un efecto plastificante sobre una porción de los mismos. Esta última hipótesis estaría reforzada por datos de IR y SAXS.

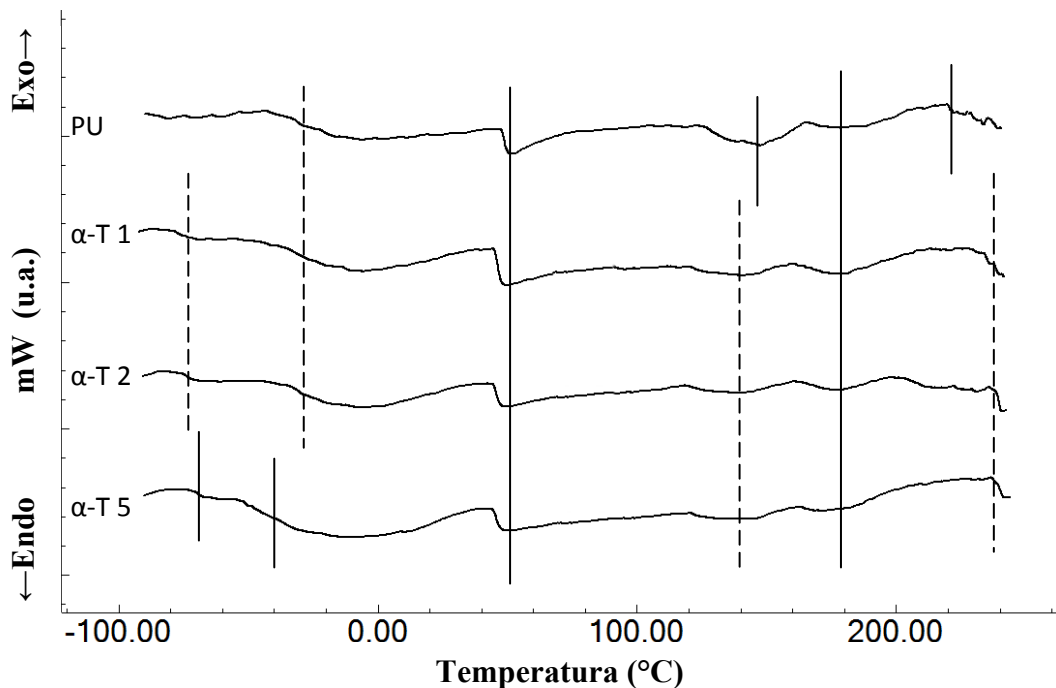


Figura 3.II.2.5.1- Termograma DSC de las películas PU y α -T

Es interesante notar que la temperatura a la cual ocurre la segunda transición (T_{gSS} en el PU) no se ve afectada considerablemente en α -T1 y α -T2, mientras que para α -T5 el valor se encuentra 5°C por debajo de la encontrada para PU. El incremento de la concentración del aditivo acentúa el efecto de plastificación observado sobre los dominios SS.

La transición T_1 , ubicada a 52°C para PU, no se ve modificada por el agregado de α -tocoferol en las concentraciones estudiadas, dando cuenta de una pobre interacción entre el aditivo y los dominios SS parcialmente cristalinos de la matriz, indicando la preferencia del aditivo por los dominios amorfos.

Cuando el aditivo agregado es el BHT, la temperatura a la cual ocurre la transición asignada a T_{gSS} no se modifica sustancialmente en ninguna de las concentraciones estudiadas,

aunque se observa un ensanchamiento de la misma con el porcentaje de aditivo agregado. Por otro lado, el valor de temperatura y el ΔH de la transición T_1 son significativamente inferiores que los observados en PU al incrementar el porcentaje de aditivo incorporado. Estos datos reforzarían la hipótesis previamente planteada de que dicha transición está relacionada con la interfase SS-HS y no con una fusión de segmentos blandos, lo cuales no deberían modificarse por la incorporación de BHT tal como se observó por IR. Por otra parte las interacciones entre dominios duros son modificadas por el agregado de BHT, y esto será observado como cambios en la transición mencionada.

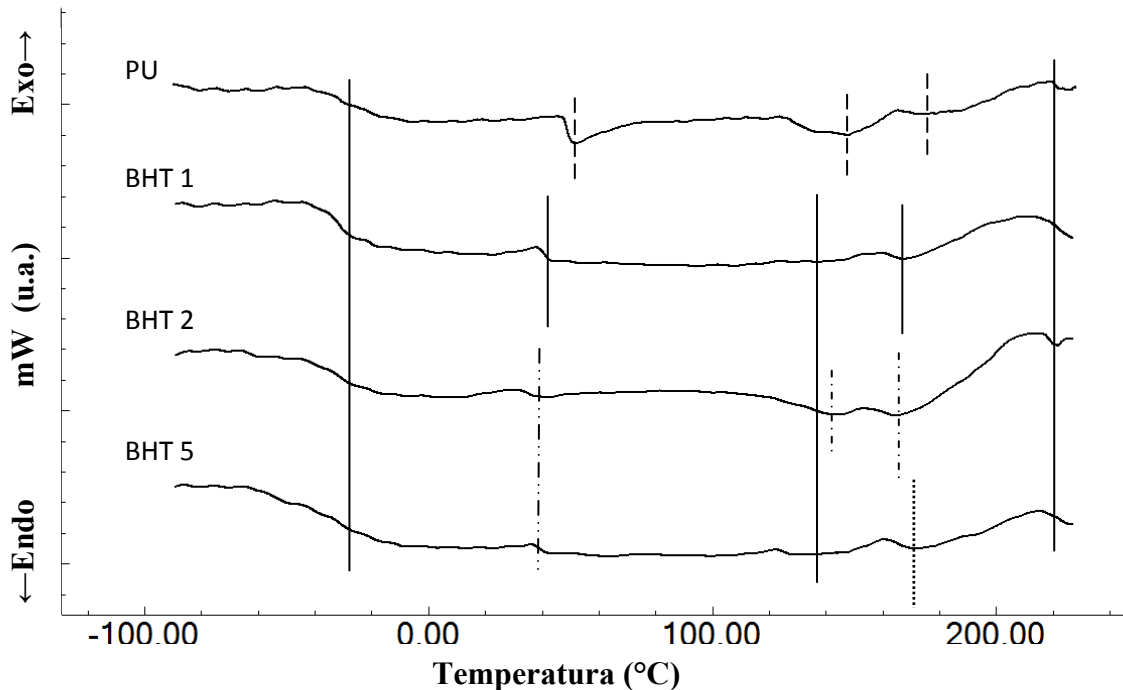


Figura 3.II.2.5.1- Termograma DSC de las películas PU y BHT

Los eventos térmicos observados entre los 120 y 200 °C (E_I) no presentan cambios significativos en las películas de la serie α -T, con excepción de la primera endoterma que presenta un valor algo menor de ΔH . La temperatura a la cual ocurre E_{II} es bastante más elevada que para PU y la exoterma que la precede no es tan evidente; sin embargo, como se mencionó anteriormente, a la temperatura que se observa esta transición, ya han comenzado procesos degradativos y los eventos térmicos no deben asociarse estrictamente con alguna transición. Cuando el aditivo agregado es el BHT, la primer endoterma de E_I es aún menos intensa e incluso no es posible observarla en BHT 1 y BHT 5, mientras que la segunda endoterma se encuentra a menor temperatura y es más estrecha que en PU, indicando cierto

efecto del BHT sobre las interacciones de largo alcance en los segmentos duros, confirmando el hecho de que este aditivo se coloca entre las cadenas del polímero, se une a los grupos carbonilo mediante puentes de hidrógeno y rompe interacciones entre los HS inter o intracatenarios.

Es interesante notar el valor de E_{II} en las películas con α -tocoferol. La temperatura a la que ocurre este evento térmico aumenta notablemente con el agregado de este aditivo; lo cual hace suponer que realmente no se trata de una fusión de los HS, sino de un proceso de degradación, el cual se encuentra retardado por la presencia del antioxidante.

Tabla 3.II.2.5.1- Temperaturas a las cuales se registran los eventos térmicos encontrados en las películas antioxidantes

| | Tg _I | Tg _{SS} | T _I | ΔH_{T_I} (mW) | E _I | E _{II} |
|--------------|-----------------|------------------|----------------|--------------------------|----------------|-----------------|
| PU | n/d | -28,5 | 51 | 0,09 | 147 - 177 | 225 |
| BHT 1 | n/d | -30,8 | 44 | 0,04 | 137 - 167 | 226 |
| BHT 2 | n/d | -31,0 | 42 | 0,02 | 144 - 165 | 221 |
| BHT 5 | n/d | -28,8 | 41 | 0,02 | 137 - 171 | 225 |
| α -T1 | -73,3 | -29,2 | 50 | 0,10 | 142 - 177 | 242 |
| α -T2 | -72,3 | -28,1 | 49 | 0,08 | 140 - 178 | 242 |
| α -T5 | -70,1 | -38,7 | 49 | 0,07 | 144 - 171 | 242 |

3.II.2.6- Propiedades Mecánicas

En el poliuretano (PU) estudiado, como se mostró anteriormente, se obtuvo un valor de tensión en el punto de ruptura de aproximadamente 19 MPa y una elongación máxima de 400 % (Tabla 3.I.2.6.1). Generalmente, cuando un polímero es mezclado con un aditivo de bajo peso molecular, la película obtenida es más flexible que el polímero puro. Dicha mezcla se caracteriza por una menor temperatura de transición vítrea, menor resistencia a la tracción y mayor capacidad de elongación; o, dicho de otra forma, el aditivo actúa como plastificante. En el caso particular de los poliuretanos, es muy importante el efecto del aditivo incorporado sobre la ruptura o formación de interacciones del tipo puentes de hidrógeno en la matriz, ya que dichas uniones tienen una marcada relación con las propiedades de resistencia a la tracción del polímero. Por otro lado, la discontinuidad de las películas poliméricas (debido a poros, fisuras, o segregación de algún compuesto durante la formación de las mismas) afectan negativamente las propiedades mecánicas por la generación de sitios de inicio de los fenómenos de ruptura.

Para todos los parámetros medidos, el PU sin aditivar fue el sistema que presentó los valores más altos. Al compararlos con los datos correspondientes a las películas aditivadas con BHT, vemos que en la capacidad de elongación (Fig 3.II.2.6.1), si bien hay una reducción

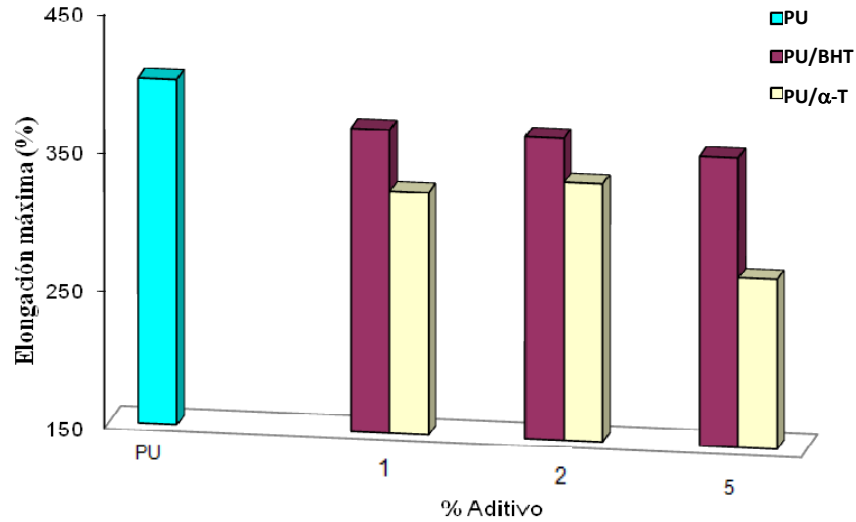


Fig. 3.II.2.6.1- Elongación máxima obtenida para películas con aditivos antioxidantes

progresiva en los valores máximos con el aumento de la concentración de aditivo, estos cambios no son significativos desde el punto de vista estadístico; lo mismo ocurre con la Tensión máxima a la ruptura en las muestras PU, BHT 1 y BHT 2 (Fig. 3.II.2.6.2); encontrando cambios significativos entre BHT 5 y el poliuretano puro (PU). El Módulo Elástico (Fig. 3.II.2.6.3) es significativamente menor en las películas aditivadas con BHT que

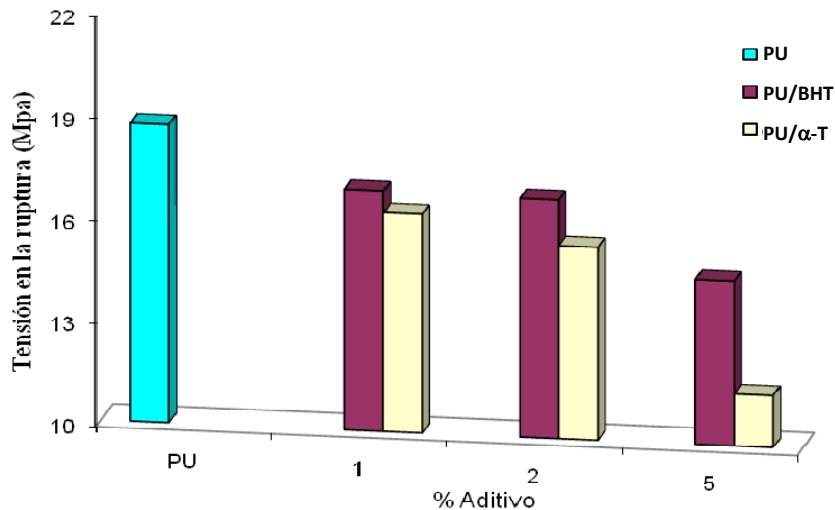


Fig. 3.II.2.6.2- Tensión en el punto de ruptura obtenido para películas con aditivos antioxidantes

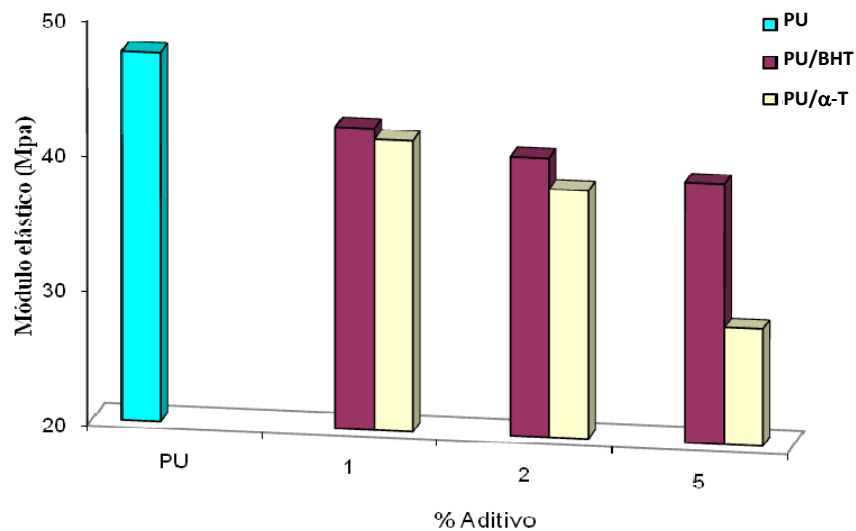


Fig. 3.II.2.6.3- Módulo elástico obtenido para películas con aditivos antioxidantes

el valor de PU tomado como control o referencia. Estos datos podrían estar corroborando que el BHT se encuentra principalmente interactuando con los segmentos duros o en la interfase SS-HS, colocándose entre las cadenas y rompiendo interacciones entre ellas (ver DSC y SAXS). Las moléculas del aditivo no parecen en este caso cumplir el papel de un plastificante, ya que la elongación, además de disminuir con respecto al valor de PU, es el parámetro que menos se modifica con el aumento de la concentración del BHT.

Cuando el aditivo agregado es el α -tocoferol, los valores obtenidos en todas las propiedades medidas para α -T1 y α -T2 son, aunque algo menores, muy similares a los correspondientes a BHT 1 y BHT 2. Las películas con 5 % de α -tocoferol, mostraron valores muy inferiores al resto de las películas; este comportamiento se atribuye a la presencia de fallas en la película, debido a la segregación del aditivo durante la evaporación del agua en el proceso de formado de la película (“casting”), ya explicado anteriormente. El α -tocoferol se comporta como un plastificante cuando es agregado a polímeros vinílicos (LDPE, PP, etc) pero, a diferencia de lo que ocurre en la matriz poliuretánica bajo estudio, los polímeros vinílicos son principalmente hidrofóbicos y, así, el tocoferol puede integrarse fácilmente. En este caso, la característica polar de las cadenas poliméricas no permite una adecuada distribución del aditivo, generando “gotas” o “islas” del mismo y afectando, así, las propiedades mecánicas.

3.II.2.7- Permeabilidad al CO₂ (GP)

La Figura 3.II.2.7.1 muestra los valores de permeabilidad al CO₂ de películas de PU y aditivadas con un 1% de los compuestos activos. El aumento de la permeabilidad registrado puede ser asignado, en el caso del BHT, a que el aditivo se ubica entre las cadenas poliméricas modificando las interacciones entre ellas, lo que conduce a mayor espacio entre dominios, como se observó por SAXS (3.II.2.4) lo que facilita el transporte de moléculas pequeñas. En el caso de α-T1, el aumento puede estar influenciado por pequeñas imperfecciones debidas a la segregación parcial del aditivo.

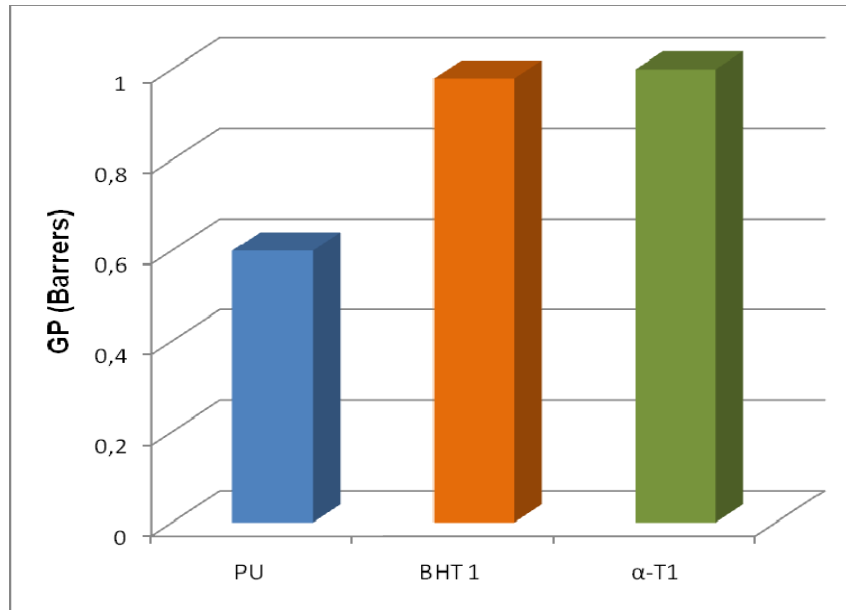


Fig. 3.II.2.7.1- Permeabilidad al CO₂ para películas PU y aditivadas con 1 % de antioxidantes

La Tabla 3.II.2.7.1 muestra los valores de permeabilidad al CO₂ para diferentes polímeros utilizados en la industria de envases para alimentos. Puede verse que el PU, aún aditivado con 1% de antioxidantes presenta valores muy interesantes de permeabilidad a este gas, comparable con los reportados para PVC.

Tabla 3.II.2.7.1- Valores de permeabilidad al CO₂ para diferentes polímeros

| Polímero | GP - CO ₂ (Barrers) |
|-------------|--------------------------------|
| LDPE | 962 |
| HDPE | 27.3 |
| PVC | 1.2 |
| PVOH (0%HR) | 0.9 |

3.II.2.8- Permeabilidad al vapor de agua (WVP)

El valor de permeabilidad al vapor de agua (WVP) de una película polimérica puede modificarse mediante cambios en la formulación de la matriz o por el agregado de diferentes aditivos a la misma. Así, se ha visto que la adición de arcillas u otros compuestos nanoestructurados disminuyen la WVP de películas poliméricas debido al efecto de “tortuosidad” que le impone al pasaje de las moléculas de agua a través de la misma.. Por otro lado, la adición de compuestos de naturaleza hidrofóbica podría generar, si se encuentran distribuidos homogéneamente en la película, un efecto de barrera al paso de las moléculas de agua. Particularmente en los sistemas poliuretánicos, también serán importantes los cambios en las interacciones inter o intra-segmentos promovidos por dichos aditivos.

Cuando se hace referencia a la permeabilidad al vapor de agua, se debe tener en cuenta que este valor es una propiedad específica del material en cuestión y, salvo excepciones, es necesario tener en cuenta todas las variables del sistema al momento de informar dicho valor. En la bibliografía “industrial” o informativa es común encontrar valores de transmisión de vapor de agua (WVT, en $\text{g/m}^2\cdot\text{d}$) o de permeación al vapor de agua (*permeance*, en $\text{g/seg}\cdot\text{Pa}\cdot\text{m}^2$), los cuales deben ser utilizados solo en el caso de películas “ideales”, en los que la permeabilidad es independiente del espesor (Crank, 1975). En las películas poliuretánicas se ha observado que el valor de WVP varía con el espesor. McHugh y col. (1993) consideran que a medida que el espesor aumenta, en películas con características hidrofílicas, se incrementa la resistencia a la transferencia de masa a través de ellas; en consecuencia, la presión parcial de vapor de agua de equilibrio en la superficie de la película (la cara que se encuentra del lado de mayor presión de vapor) se ve incrementada. Park y col. (1993) atribuyen el efecto del espesor a cambios en la estructura de la película ocasionados por el hinchamiento que provoca el agua en la matriz polimérica.

La Figura 3.II.2.8.1 muestra los valores de WVP para el PU y las diferentes películas con aditivos antioxidantes. Puede observarse claramente que con el agregado de BHT, el valor de permeabilidad disminuye significativamente, en cambio, cuando el aditivo agregado es α -tocoferol el valor de WVP es similar al del PU y, en α -T5, es mayor. Estos resultados indicarían que el BHT produce un efecto de “barrera” al pasaje de agua gracias a su distribución homogénea en la película.

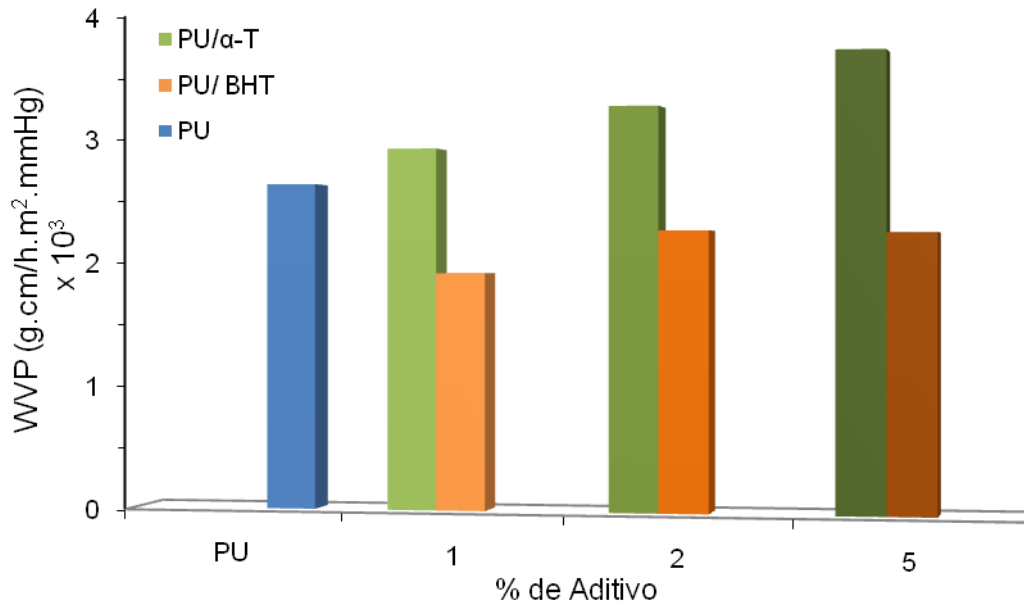


Figura 3.II.2.8.1- Permeabilidad al vapor de agua de películas con aditivos antioxidantes

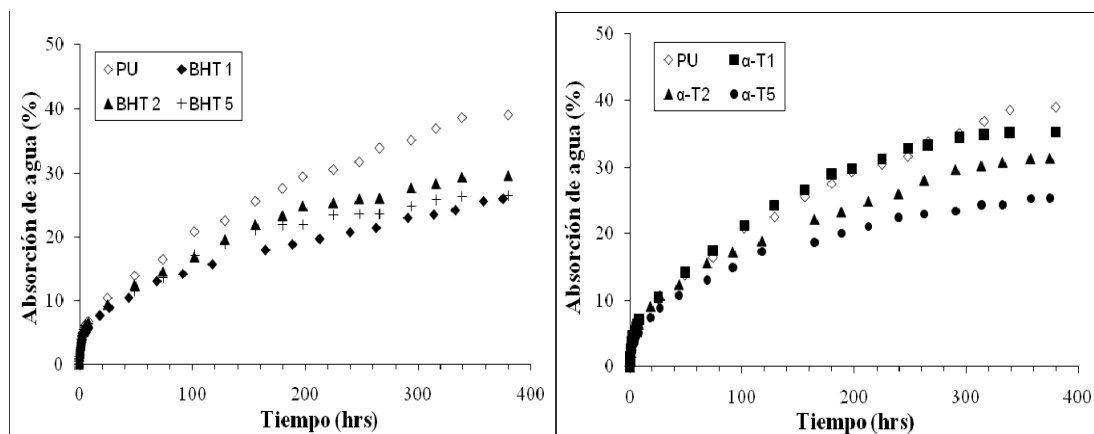
Por otro lado, el α -tocoferol al encontrarse parcialmente segregado presenta pequeños poros que favorecen el pasaje de las moléculas de agua. Como vimos en las imágenes de SEM (3.II.2.3), el tamaño y cantidad de poros es dependiente de la concentración de tocoferol agregado, lo cual compite (en α -T1 y α -T2) con la barrera hidrofóbica creada por el aditivo.

3.II.2.9- Absorción de agua

En la Fig 3.II.2.9.1 a y b puede observarse el incremento porcentual en peso de la absorción de agua de las diferentes películas con antioxidantes y de la matriz PU en función del tiempo. Al adicionar BHT a la matriz poliuretánica, el porcentaje de absorción de agua en el equilibrio fue similar para las tres concentraciones (entre 26 y 29 %), y menor que la ganancia de peso de PU (39 %). Cuando el compuesto activo adicionado fue el α -tocoferol, la variación en la absorción de agua fue dependiente de la concentración del aditivo, obteniéndose valores de equilibrio de 35, 31 y 25%, para α -T1, α -T2 y α -T5 respectivamente. Como se analizó anteriormente, el mayor tamaño del α -tocoferol debido principalmente a su larga cadena alifática, dificulta su incorporación y reacomodamiento entre las cadenas poliméricas de la matriz al formarse la película. Por lo tanto, este antioxidante debe alojarse principalmente en los huecos o intersticios formados durante el proceso de

coalescencia de las partículas de la dispersión, formando “gotas” o “islas”, siendo expulsado hacia la superficie aquella fracción del aditivo que no pueda incorporarse a la matriz, ya sea físicamente o mediante alguna interacción específica. La formación de estos espacios bien definidos donde se encuentra el aditivo, es dependiente de la concentración del mismo, afectando de la misma forma la capacidad de absorción de agua del sistema. Este aditivo es un compuesto de baja polaridad por lo que no permite el alojamiento de agua en las zonas donde se encuentre el mismo. Esta situación promueve una distribución heterogénea en la matriz, y una mayor concentración del aditivo generará mayor número de zonas hidrofóbicas y por ende una disminución en el valor de absorción de agua dependiente de dicha concentración.

La molécula de BHT tiene un menor tamaño y un grupo OH con potencialidad de interactuar por medio de puentes de hidrógeno con la matriz poliuretánica (ver 3.II.2.3.1). Estas características le permiten ubicarse entre las cadenas poliméricas, interactuar con las mismas y permanecer en el seno de la película una vez formada. Como se vio en los resultados de FT-IR y DSC (3.II.2.3.1 y 3.II.2.4, respectivamente) las moléculas de BHT se asocian con los dominios duros y modifican la interacción con los segmentos blandos, mientras que por SAXS se observó que el espaciamiento entre los microdominios de PU se modifican en un grado similar para todas las concentraciones de BHT. Estas modificaciones facilitan una distribución homogénea del aditivo en la matriz poliuretánica, por lo tanto, creando una “barrera hidrofóbica” al ingreso del solvente (agua en este caso).



**3.II.2.9.1- Cinética de absorción de agua para películas antioxidantes,
a) BHT, b) α -T**

Como se puede inferir, no solo varía el valor de equilibrio de la capacidad de absorción de agua, sino que también se encuentran diferencias interesantes al estudiar la cinética del proceso de difusión de agua en el seno de la matriz polimérica.

El mecanismo de difusión de un permeante, en este caso agua, en un polímero, puede estudiarse por medio de las leyes difusionales de Fick. Una difusión Fickeana en un polímero es un caso ideal de transporte del permeante, correspondiente a una libre difusión del permeante sin interferencias producidas por el acomodamiento de las cadenas poliméricas, como por ejemplo procesos de relajaciones estructurales (van der Wel y Adam, 1999).

Los valores de coeficiente de difusión (D) y el valor del exponente n , correspondiente al mecanismo de absorción de agua (Tabla 3.II.2.9.1), se obtuvieron mediante los gráficos de W_t/W_e vs t , los cuales se muestran, junto con los ajustes al modelo propuesto, en el Anexo B.

Tabla 3.II.2.9.1- Valores de coeficiente de difusión D y del mecanismo n del proceso de absorción de agua para películas con antioxidantes

| | D (cm ² /seg) (x 10 ⁶) | n |
|--------------|--|----------------------------|
| PU | 0,63 ± 0,06 ^{a,x} | 0,54 ± 0,03 ^{a,x} |
| BHT 1 | 0,65 ± 0,04 ^a | 0,50 ± 0,02 ^a |
| BHT 2 | 1,22 ± 0,11 ^b | 0,48 ± 0,03 ^{a,b} |
| BHT 5 | 2,99 ± 0,06 ^c | 0,44 ± 0,02 ^b |
| α -T1 | 1,44 ± 0,17 ^y | 0,55 ± 0,03 ^x |
| α -T2 | 1,24 ± 0,29 ^y | 0,48 ± 0,01 ^y |
| α -T5 | 0,35 ± 0,08 ^z | 0,47 ± 0,03 ^y |

Letras iguales indican que no existen diferencias significativas

Dependiendo de los tiempos característicos de los procesos de relajación y difusión, puedan ocurrir desviaciones del comportamiento Fickeano ideal del sistema. Si la relajación de las cadenas es mucho más rápida que la difusión del permeante, dicha difusión es seguida instantáneamente por una respuesta del sistema, resultando en un comportamiento Fickeano. Esta respuesta inmediata sólo es posible si las cadenas del polímero presentan una gran flexibilidad, por lo tanto se considera que ocurre en sistemas que se encuentran a una temperatura por encima de la T_g . Es necesario aclarar que la temperatura de transición vítrea corresponde al sistema completo, incluido el permeante en ese momento, por lo que dicho valor cambia con la concentración de permeante dentro de la matriz polimérica (van der Wel

y Adan, 1999). En el sistema estudiado, al inicio del ensayo, los segmentos blandos se encuentran, en estado gomoso, mientras que los segmentos duros están por debajo de su T_g , como se discutió en la sección 3.I.2.4.

Puede observarse que el mecanismo que gobierna el proceso de absorción de agua en PU tiene una gran contribución difusiva ($n \approx 0,5$); lo cual se mantiene para todo el rango de concentraciones de BHT y α -tocoferol estudiado.

Teniendo en cuenta la geometría del sistema (películas delgadas), el valor del exponente n , debe ser igual o mayor a 0,5. El valor menor observado para las películas BHT 5, indicaría que el proceso de liberación no obedece a las leyes Fickianas, dando cuenta la existencia de procesos adicionales no tenidos en cuenta en dichas leyes difusionales. No obstante, estos valores pueden ser utilizados para un análisis cualitativo. El análisis detallado del proceso de absorción de agua de este sistema puede ser motivo de estudios posteriores.

Si bien en principio se podría pensar que un mayor porcentaje de BHT en la película ocasionaría una menor velocidad de difusión de agua en la matriz polimérica, los datos experimentales mostraron una tendencia opuesta. Este efecto puede estar asociado a la relación inversa registrada entre el porcentaje de BHT y la temperatura observada para el evento térmico denominado T_1 (ver 3.II.2.5), el cual fue asignado a una separación espontánea de segmentos duros y blandos; lo cual podría favorecer la difusión del solvente al polímero. Por otro lado, se observó que la presencia de BHT afecta la curva de dispersión de SAXS, lo que implicaría una modificación en la distancia característica asociada. Este efecto podría afectar también el proceso de difusión de agua.

En las películas con α -tocoferol, se observa un incremento en el coeficiente de difusión para α -T1 y α -T2, probablemente favorecido por la presencia de poros e irregularidades en las películas (ver 3.II.2.1), mientras que en α -T5 se obtuvo un valor menor de D . Esto último puede asociarse a la segregación importante de este aditivo hidrofóbico hacia la superficie de la película. Por otro lado, el efecto del α -tocoferol sobre la parte amorfa de los SS también podría modificar la cinética de absorción de agua, ya que dicha región de la matriz polimérica es la que presenta mayor libertad de movimiento de las cadenas y se estima que el agua difundirá en primer lugar por estos dominios, para luego interactuar y plastificar también los HS.

3.II.10- Goniometría - Ángulos de Contacto

Los valores de ángulo de contacto para las películas antioxidantes muestran diferencias según se agregue BHT o α -tocoferol (Fig 3.II.10.1). En el primer caso, los valores encontrados no difieren significativamente de la película control (PU) en ninguna de las concentraciones estudiadas. En cambio, cuando el aditivo agregado es la vitamina E, el valor de θ_{App} aumenta con la concentración del mismo, desde un valor similar al del PU ($\theta_{App}=66,8^\circ$) hasta un valor un 10% mayor ($\theta_{App}=73,2^\circ$) en α -T5. Sin tener en cuenta el efecto de la rugosidad, es claro que el aumento en la hidrofobicidad superficial de la película está asociado principalmente a la segregación del α -tocoferol (ver resultados del estudio de SEM y FT-IR/ATR) y su migración hacia la superficie debido a la diferencia de densidad con respecto al agua. En las películas con BHT, la buena interacción de las moléculas del aditivo con la matriz polimérica evita la segregación del mismo y su difusión hacia la interfase película/aire.

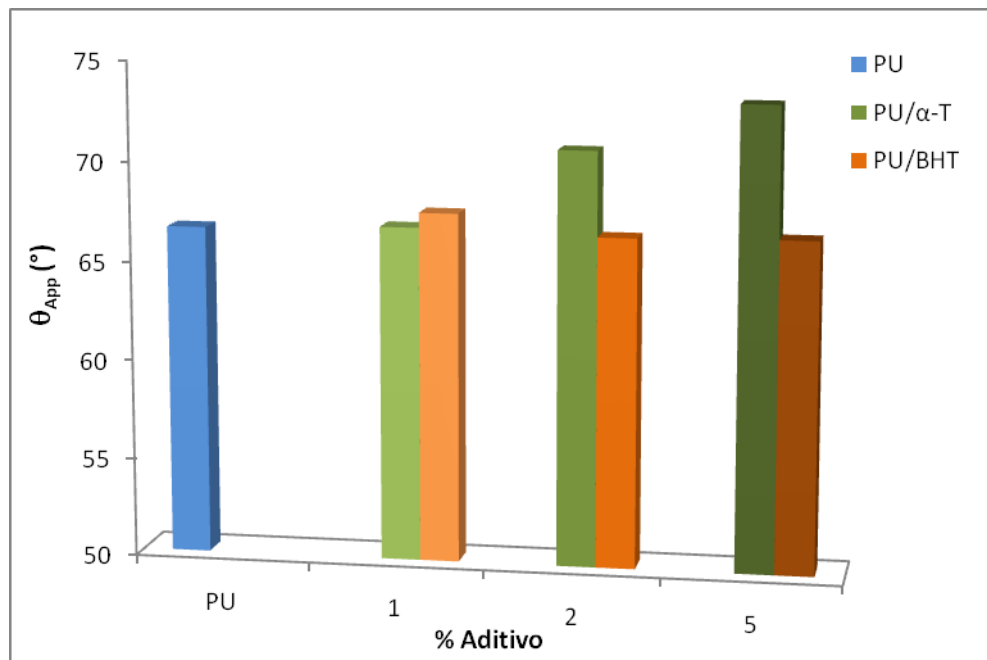


Fig. 3.II.10.1- Valores de ángulo de contacto (θ_{App}) para películas aditivadas con antioxidantes

3.III- Películas con aditivos antimicrobianos

3.III.1- Obtención de las películas antimicrobianas y caracterización macroscópica

El agregado de las soluciones de sorbato de potasio (PS) y la sal disódica del ácido etilendiaminotetracético (EDTA) a la dispersión poliuretánica en concentraciones de 0,5, 1 y 2% p/p se realizó exitosamente. Las películas obtenidas, al igual que la película PU, no presentaron fallas ni poros macroscópicos y exhibieron alta transparencia y brillo en todas las concentraciones estudiadas; fueron fácilmente removidas del molde y no sufrieron modificaciones macroscópicas durante el proceso de curado.

3.III.2- Caracterización microscópica

3.III.2.1- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las películas con acción antimicrobiana presentaron una superficie libre de fallas microscópicas. Tampoco se observaron discontinuidades o separación de fases en los cortes transversales. Se muestra, a modo de ejemplo, la imagen del corte transversal de la película PS 2 (Fig. 3.III.2.1.1).

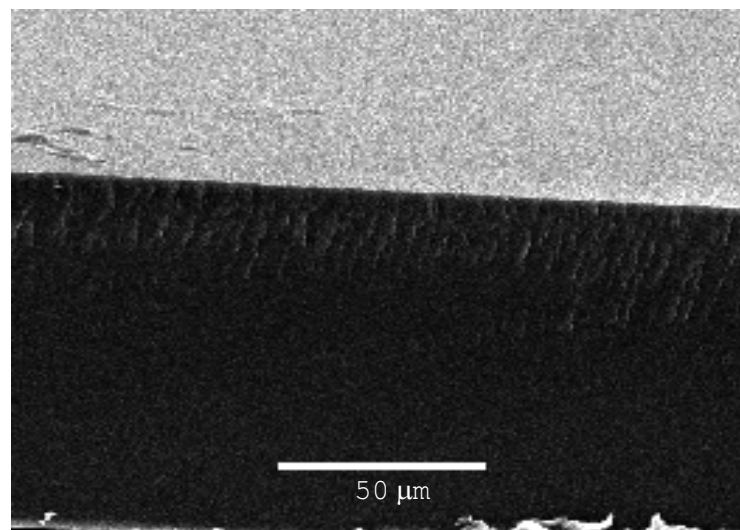


Fig 3.III.2.1.1- Imagen SEM de película con aditivos antimicrobianos (PS 2).

3.III.2.2- Espectroscopía UV-visible

Las películas muestran una baja absorción en la zona del espectro visible (400-800 nm) que coincide con la alta transparencia y la ausencia de color observada (Fig. 3.III.2.2.1).

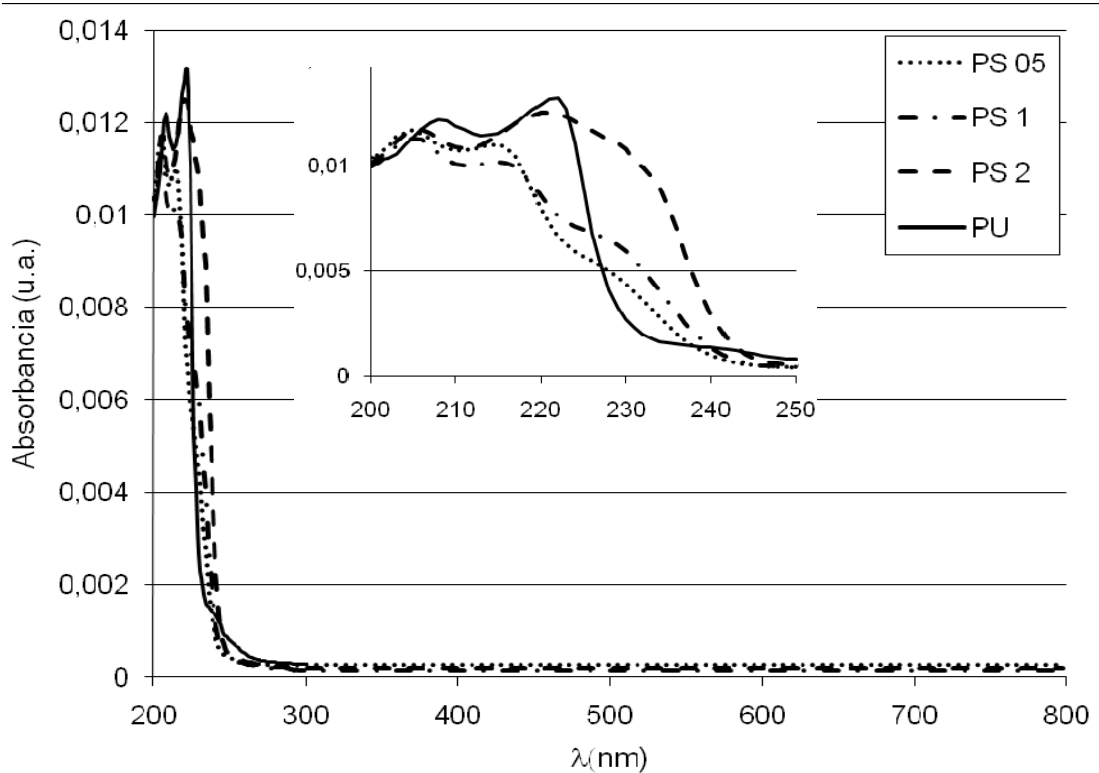


Fig.3.III.2.2.1- Espectro UV-vis de las películas con sorbato de potasio.

Para las películas aditivadas con sorbato de potasio, la Fig 3.III.2.2.1 muestra, en la región del ultra-violeta, los picos asignados previamente a transiciones del tipo $n \rightarrow \sigma^*$ desplazados con respecto al PU y un hombro centrado en 230 nm, el cual aumenta con el porcentaje agregado de aditivo.

3.III.2.3- Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros infrarrojos de las películas aditivadas con PS se presentan en la Fig. 3.III.2.3.1. Analizando en detalle las zonas del espectro asignadas a los diferentes modos vibracionales del grupo N-H (3330 cm^{-1}) y C=O (1715 cm^{-1}), y la banda asociada al estiramiento C-O-C del éter (1110 cm^{-1}), se observa que la magnitud de esos cambios es proporcional a la concentración del aditivo en la película (Fig 3.III.2.3.2, 3.III.2.3.3 y 3.III.2.3.4)

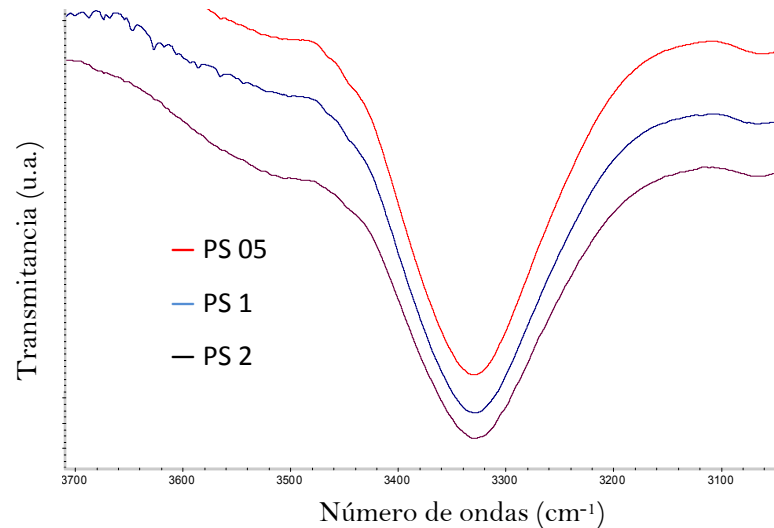


Fig. 3.III.2.3.2- Espectro FT-IR de películas con PS (3700-3100 cm^{-1})

En la región de estiramiento de los grupos N-H, se observa un corrimiento del máximo, a 3330 cm^{-1} en el PU, hacia menor número de onda con la concentración de sorbato de potasio en la película. También se registra un leve ensanchamiento de esta banda. Este efecto podría ser el resultado de la disrupción de enlaces hidrógeno entre los grupos NH y C=O del poliuretano, inducido por la presencia del aditivo.

El corrimiento hacia menor número de ondas en el máximo de la banda que se registra, en PU, a 1715 cm^{-1} , puede deberse a una disminución en la proporción de grupos C=O “libres” con respecto a los grupos enlazados por puentes de hidrógeno (ver 3.I.2.3), indicando una unión electrostática entre el aditivo y los segmentos duros de la matriz poliuretánica; actuando el sorbato de potasio como dador de protones. Con estos datos se podría decir que el aditivo interacciona con los grupos C=O, rompiendo interacciones entre éstos y los grupos NH; sin embargo no se observan cambios en la banda asignada a los grupos NH “libres”, que debería hacerse más intensa. En la muestra PS 2, también se puede observar una modificación en el hombro a 1646 cm^{-1} , asignado a la vibración de estiramiento del grupo COO⁻.

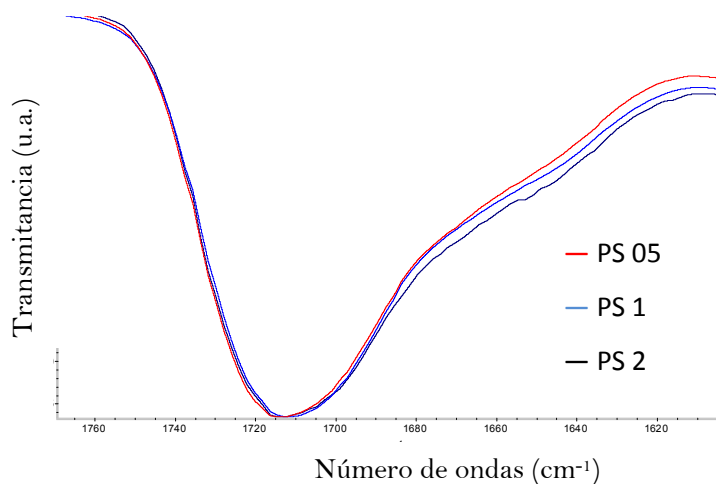


Fig. 3.III.2.3.3- Espectro FT-IR de películas con PS (1800-1600 cm^{-1})

Por otro lado, el máximo de la banda ubicada a 1110 cm^{-1} (ν C-O-C) se corre a menor número de ondas con el porcentaje de PS agregado. Este efecto puede estar asociado a que el aditivo interactúe mediante el grupo carboxílico con el oxígeno del éter y/o que modifique las interacciones entre los segmentos duros y los blandos.

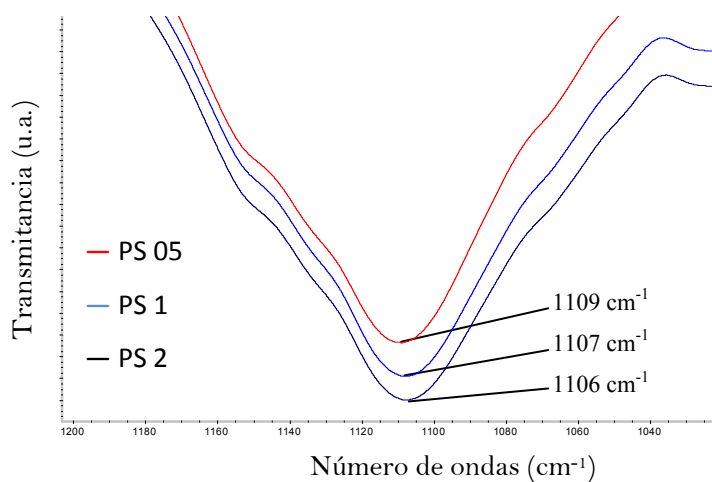


Fig. 3.III.2.3.4- Espectro FT-IR de películas con PS (1200-1000 cm^{-1})

En el caso del EDTA, las modificaciones en las bandas atribuidas a vibraciones de los grupos que forman los segmentos duros, no son evidentes como en las películas con sorbato de potasio. En cambio, las bandas correspondientes a los segmentos blandos (ν C-O-C) presentan cambios claramente observables (Fig 3.III.2.3.5). Esta diferencia entre la interacción de uno y otro aditivo con la matriz polimérica puede estar dada por el mayor

tamaño molecular del EDTA, haciendo que no sea posible su “ingreso” entre las cadenas en las zonas más ordenadas de los dominios rígidos. Así, establecerá mayormente interacciones con los átomos de oxígeno del éter y afectará las propiedades relacionadas con los dominios flexibles.

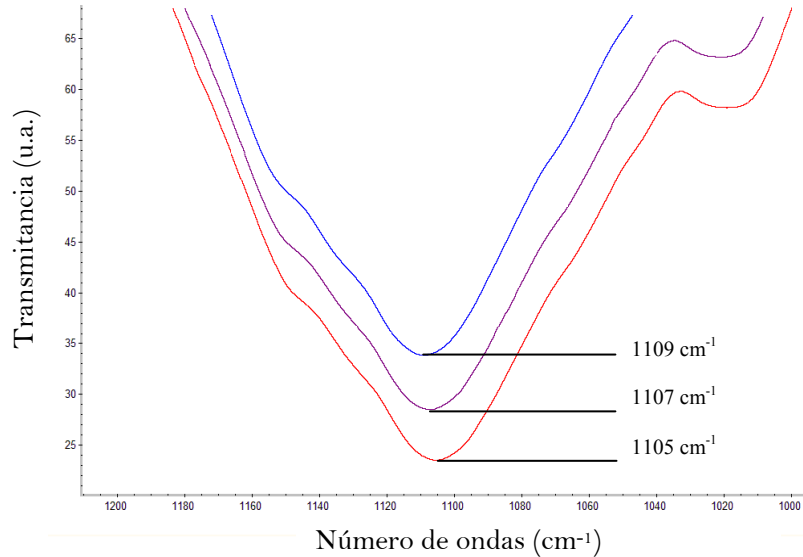


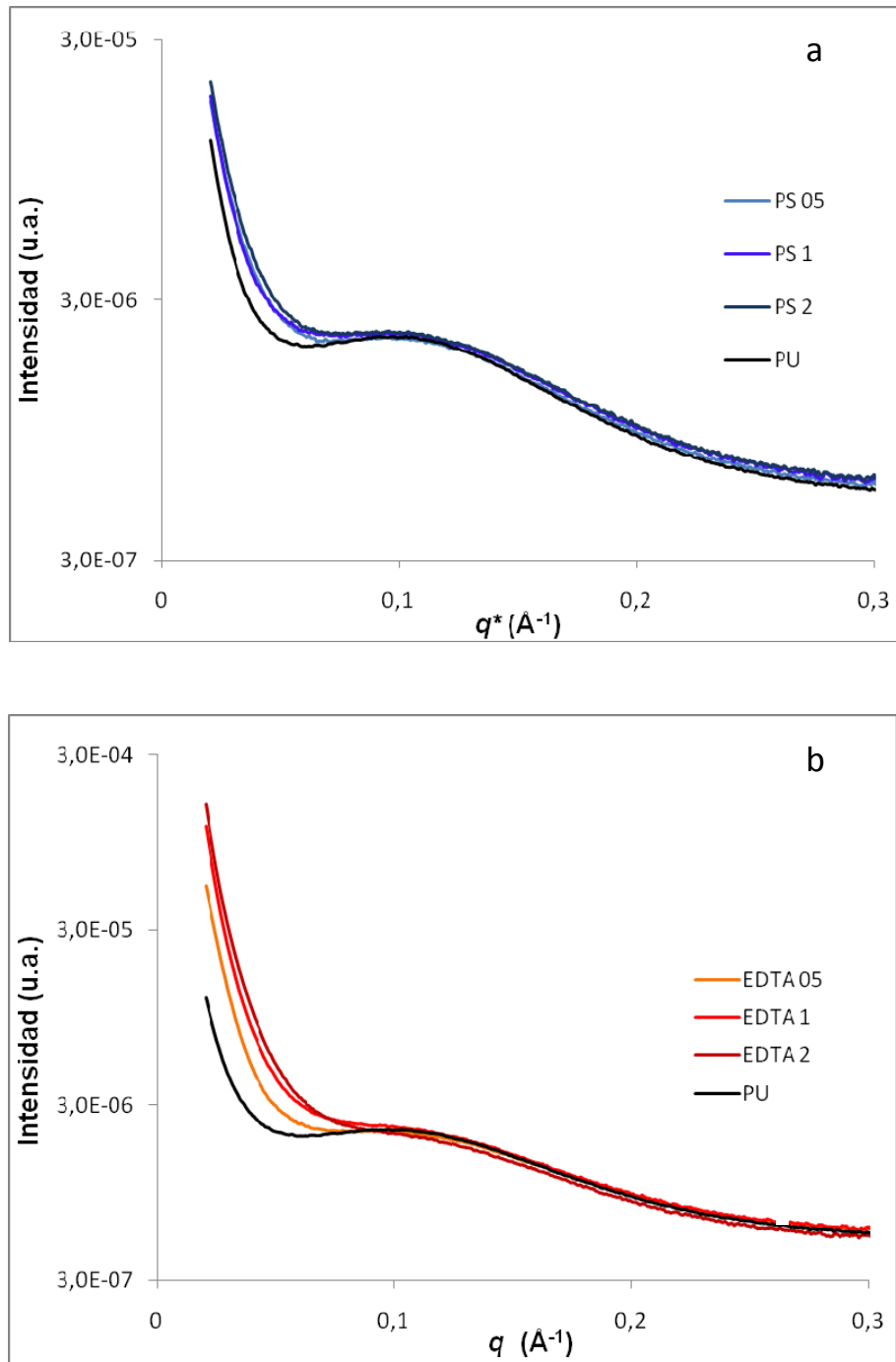
Fig. 3.III.2.3.5- Espectro FT-IR de películas con EDTA (1200-1000 cm⁻¹)

3.III.2.4- Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS)

Las curvas obtenidas para las películas con aditivos antimicrobianos presentan diferencias con la película control a bajos valores de q^* (Fig 3.III.2.4.1 a y b), mientras que no se observaron cambios significativos en la intensidad dispersada de $0,1 \text{ \AA}^{-1}$ en adelante.

Estos resultados vuelven a mostrar que los aditivos PS y EDTA, ambos de naturaleza polar, interactúan con segmentos diferentes de la matriz poliuretánica que el BHT, modificando otras distancias características del sistema.

Los cambios a valores de q menores a $0,02 \text{ \AA}^{-1}$, requieren una distancia muestra-detector mayor a la utilizada en este trabajo, lo cual podría ser motivo de un trabajo futuro. De todas maneras, la información suministrada en el rango de q estudiado en este trabajo permite inferir que la presencia del aditivo no perturba la formación de los dominios que conducen a la señal centrada en $q \sim 0,1 \text{ \AA}^{-1}$.



**Fig 3.III.2.4.1- Espectro SAXS de películas PU y con aditivos antimicrobianos
a) PS, b)EDTA**

3.III.2.5- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Las Figuras 3.III.2.5.1 y 3.III.2.5.2 muestran los termogramas de DSC obtenidos para las películas aditivadas con PS y con EDTA, respectivamente. Las temperaturas a las que ocurren los diferentes eventos térmicos se detallan en la Tabla 3.III.2.5.1.

Tabla 3.III.2.5.1- Datos DSC para películas PU y antimicrobianas

| | T _{gI} | T _{gSS} | T _I | E _I | E _I ΔH (J/g) | E _{II} |
|---------|-----------------|------------------|----------------|----------------|-------------------------|-----------------|
| PU | n/d | -26,8 | 52 | 148 : 183 | 4,8 | 221 |
| PS 05 | -61,1 | -35,3 | 45,5 | 146 : 173 | 2,8 | 216 |
| PS 1 | -61,8 | -35,7 | 46,3 | 136 : 174 | 1,5 | 215 |
| PS 2 | -66,8 | -33,7 | 45,3 | 140 : 174 | 1,4 | 217 |
| EDTA 05 | - | -35,4 | 43,6 | 143 : 170 | 2,4 | n/d |
| EDTA 1 | - | -35,2 | 43,2 | 138 : 170 | 1,7 | 220 |
| EDTA 2 | - | -36,6 | 42,1 | 138 : 176 | 1,8 | 218 |

Las películas aditivadas con sorbato de potasio presentan temperaturas de T_{gSS} alrededor de los -35°C y de T_I de 45°C; ambas se encuentran unos 8 °C por debajo de las obtenidas para PU. De forma similar a lo que ocurre en las películas con α-tocoferol, aparece una transición (T_{gI}) a temperaturas de -67 °C, -62 °C y -61 °C para PS 2, PS 1 y PS 05, respectivamente.

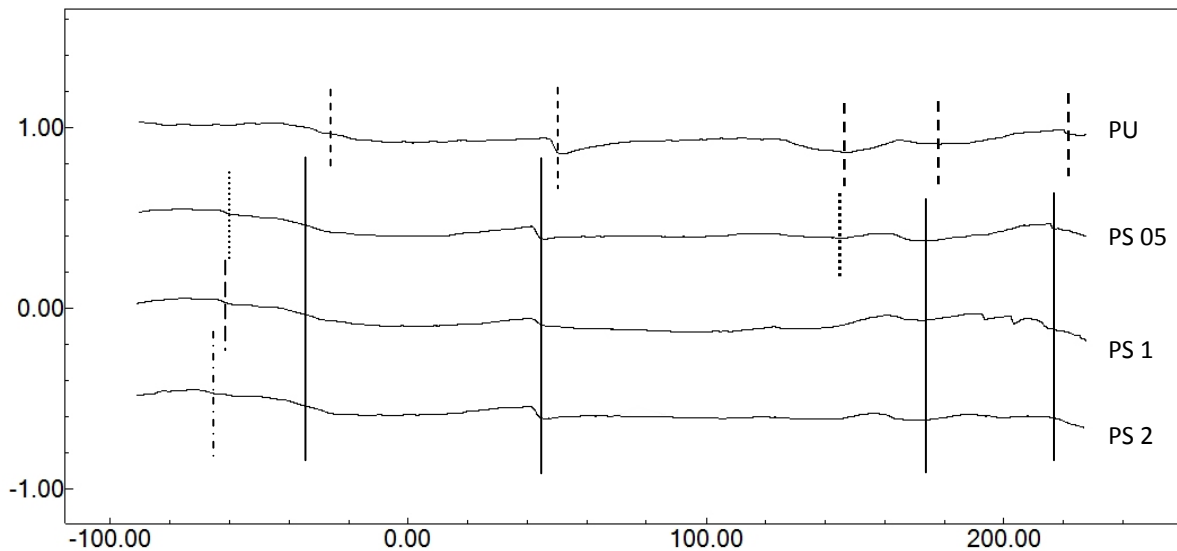


Fig. 3.III.2.5.1- Termograma DSC de películas aditivadas con sorbato de potasio (PS)

Las transiciones atribuidas a los segmentos duros, E_I y E_{II}, se presentan a temperaturas similares a las obtenidas para PU, pero con valores de ΔH menores, desapareciendo las endotermas múltiples dentro de los mismos.

En las películas aditivadas con EDTA, no se observa una transición definida a temperaturas próximas a -70 °C, sin embargo, la transición T_{gSS} es mucho más extensa que en el PU, abarcando valores de temperatura entre -60 °C y -5 °C; en el poliuretano, este valor

de ΔT es de aproximadamente 30 °C. Una transición se hace más ancha cuando el grupo de cadenas poliméricas que sufren dicha transición, presentan heterogeneidades. Por lo tanto, y como se observó por FT-IR, se puede decir que el EDTA afecta el orden y las interacciones de los segmentos blandos del poliuretano. La transición denominada T_I también se ve modificada por el porcentaje de EDTA agregado. En la muestra E 05, dicha transición presenta un comportamiento similar a la observada en PU, pero a menor temperatura. En las muestras con uno y dos por ciento de aditivo, la transición toma un valor de ΔH cada vez menor. Es lógico asumir que los cambios que produzca el aditivo sobre los dominios blandos influenciarán en mayor o menor medida las transiciones correspondientes a la interfase SS-HS, aunque el aditivo no modifique explícitamente las interacciones entre estos dominios.

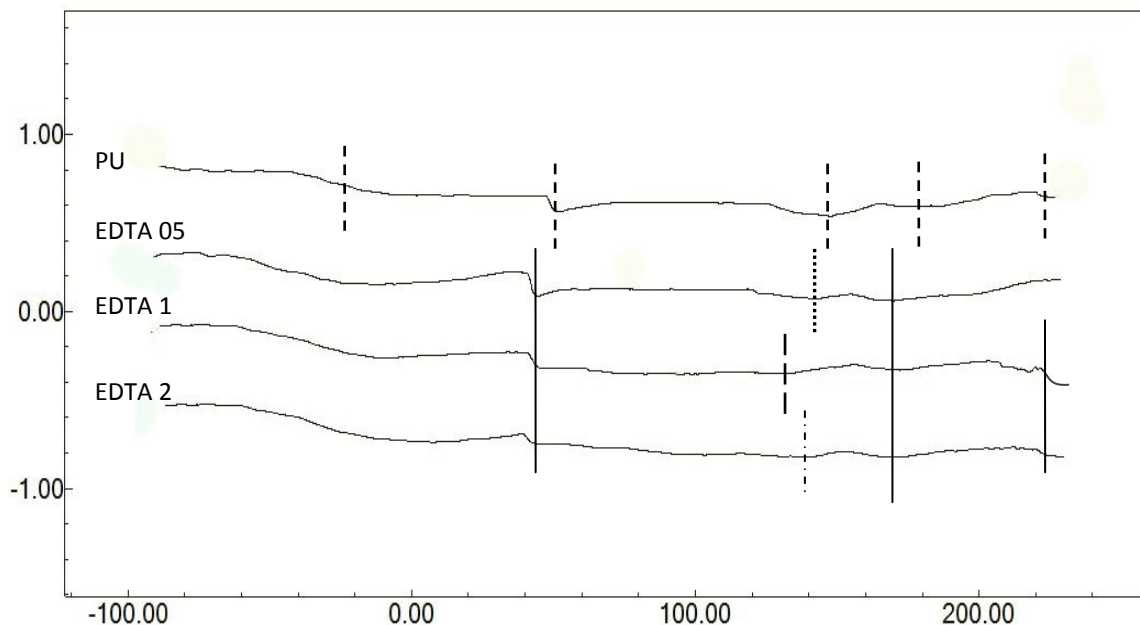


Fig. 3.III.2.5.2- Termograma DSC de películas PU y aditivadas con EDTA

En cuanto a las transiciones asignadas a los dominios duros (E_I y E_{II}), se observa que las temperaturas y el valor de ΔH son similares a los correspondientes para las películas con sorbato de potasio.

Estos datos son coincidentes con lo observado por espectroscopía IR y por SAXS. Cuando los aditivos antimicrobianos ensayados son agregados a la dispersión poliuretánica, se ubican entre las cadenas del polímero interactuando, el EDTA, preferencialmente con los segmentos blandos (a través de puentes de hidrógeno con el oxígeno del éter), y el PS, tanto con los SS como con los dominios duros.

3.III.2.6- Propiedades mecánicas

En el capítulo anterior, se mencionó que los valores de tensión máxima, elongación y módulo elástico del poliuretano (PU) son ligeramente mayores a los obtenidos para las películas aditivadas con principios activos antioxidantes. En el caso de las películas aditivadas con sorbato de potasio y con EDTA, no ocurre lo mismo.

La tabla 3.III.2.6.1 muestra los valores obtenidos en los ensayos mecánicos de las películas aditivadas con antimicrobianos. La tensión en la ruptura no se altera por el agregado de 0,5 ó 1 % de cualquiera de los aditivos, mientras que con 2 % el valor disminuye 2 y 4 MPa para PS y EDTA, respectivamente. La elongación máxima de las películas presenta un valor algo superior que en PU para 0,5 % de aditivación y disminuye gradualmente con el porcentaje de aditivo agregado. El módulo elástico en el caso de las películas con EDTA es similar al del PU y no se modifica sustancialmente con la cantidad de aditivo adicionado. En cambio, las películas con PS presentan un valor significativamente inferior al PU para todas las concentraciones ensayadas.

Tabla 3.III.2.6.1. Propiedades mecánicas de películas con antimicrobianos

| | Tensión en la ruptura (MPa) | Elongación máxima (%) | Modulo elástico (MPa) |
|---------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|
| PU | 18,73 ± 1,4 | 400 ± 22 | 47,4 ± 2,9 |
| PS 05 | 18,65 ± 0,2 | 408 ± 9 | 38,0 ± 2,2 |
| PS 1 | 18,63 ± 0,9 | 403 ± 4 | 43,0 ± 1,0 |
| PS 2 | 16,72 ± 0,8 | 377 ± 16 | 36,9 ± 1,8 |
| EDTA 05 | 17,86 ± 0,6 | 434 ± 26 | 46,3 ± 2,9 |
| EDTA 1 | 17,66 ± 0,6 | 388 ± 28 | 47,5 ± 3,6 |
| EDTA 2 | 14,78 ± 0,2 | 369 ± 16 | 44,8 ± 4,5 |

La capacidad de uno y otro aditivo de incorporarse e interactuar con la matriz polimérica bajo estudio tendrá influencia en las propiedades mecánicas del material. Así vemos que la presencia de sorbato de potasio afecta principalmente el módulo elástico que, como se indicó anteriormente, se relaciona directamente con las interacciones electrostáticas entre los segmentos duros y entre SS-HS. Las modificaciones en dichas interacciones debido

a la presencia de este aditivo fueron evaluadas anteriormente mediante FT-IR y DSC en las secciones 3.II.2.3 y 3.III.2.4, respectivamente.

3.III.2.7- Permeabilidad al vapor de agua (WVP)

Es esperable que el agregado de aditivos de naturaleza polar e hidrofílica a la matriz polimérica genere, en principio, un aumento en la hidrofílicidad de la misma, llevando al aumento en el valor de solubilidad del vapor de agua en el polímero, lo cual haría incrementar la WVP, según la ecuación $P=D.S$, donde D es el coeficiente de difusión del permeante y S la solubilidad en el polímero. Asimismo, como vimos anteriormente, la interacción de los diferentes aditivos con los segmentos duros y/o blandos del poliuretano y la generación o disrupción de enlaces dentro de la matriz inducidos por el aditivo, provocarán cambios en diferentes propiedades de las películas resultantes

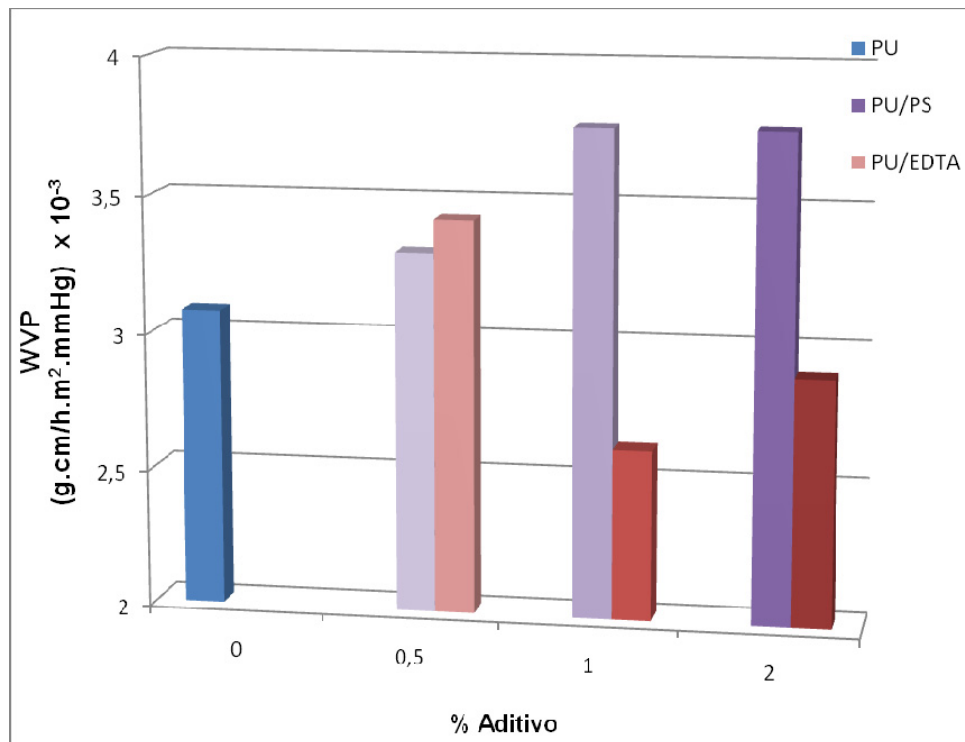


Fig. 3.III.2.7.1- Valores de permeabilidad al vapor de agua para películas con antimicrobianos

Cabe recordar que, según se mostró en la sección 3.III.2.1 (microscopía SEM) las películas evaluadas en este capítulo no presentaron poros, grietas u otras fallas que pueden incrementar el valor de permeabilidad del película. La Fig 3.III.2.7.1 muestra los valores de WVP de las diferentes películas antimicrobianas y del PU control. En la misma puede verse

que para las películas de la serie PS el valor de permeabilidad aumenta significativamente (más del 20% para PS1 y PS2), mientras que en EDTA 1 y 2 la permeabilidad alcanza valores 15 y 6% menores que en el PU, respectivamente. El valor de WVP en las películas aditivadas con 0,5% p/p de los compuestos antimicrobianos presentaron valores algo mayores al obtenido para PU.

3.III.2.8- Absorción de agua

Las películas aditivadas con PS y EDTA presentaron un comportamiento muy diferente de aquel presentado por el PU o por las películas antioxidantes. Al ser compuestos hidrofílicos, una mayor concentración de EDTA o de PS dentro de la matriz poliuretánica, favorecerá la incorporación de agua en la película y la migración a través de la misma.

Las películas aditivadas con 0,5% de estos compuestos activos, muestran un comportamiento similar al obtenido con el PU (Fig. 3.III.2.8.1 y 3.III.2.8.2), pero llegando al valor de equilibrio en menos tiempo (4 a 5 días), por lo tanto, la incorporación de agua en la película es más rápida que en la película “puro”. Cuando los aditivos son incorporados en concentraciones del 1 o 2%, la cinética de absorción de agua es muy diferente a la del PU. En las mismas se observa un máximo de absorción seguido de un decrecimiento gradual hasta llegar al equilibrio. Este efecto se conoce actualmente con el nombre de “overshooting” (Yin y col., 2008). Los valores máximos y de equilibrio de absorción de agua pueden verse en la Tabla 3.III.2.8.1.

En las películas aditivadas con 2% de sorbato de potasio, se observa un incremento muy pronunciado en el valor de absorción de agua, llegando a un 60% en las primeras 5 horas, seguido por una rápida desorción del líquido, logrando el equilibrio, a los 8 días, con un 22% de ganancia de peso en agua. En las películas con 1% de PS, este comportamiento es menos pronunciado, obteniendo el valor máximo de absorción (aproximadamente 42%) a las 24 horas y llegando al equilibrio a los 8 días con una absorción de agua del 28% (Fig. 3.III.2.8.1).

Este comportamiento de absorción-desorción de una matriz polimérica ha sido descrita a principio de la década del '80 para solventes no-polares (Smith y Peppas, 1985, Peppas y Urdahl, 1988), más tarde para solventes hidrofílicos no-polares (Shieh y Peppas, 1991; Lee y Shieh, 1999, Lee y Chen, 2001) y recientemente para agua y soluciones acuosas (Díez-Peña y col., 2002, 2003; Yin y col., 2002, 2008, Xu y col., 2008). Este tipo de comportamiento

“anómalo” no ha sido del todo clarificado aún, ni la cinética ni los mecanismos y fenómenos de transporte (Díez-Peña y col., 2002). Walker y Peppas (1990) y Lee y Shieh (1999) atribuyeron este comportamiento a procesos de relajación de las cadenas poliméricas; uniones iónicas cruzadas (Valencia y Piérola, 2002) y efectos de entrecruzamiento físico-químico cooperativo causado por la formación de puentes de hidrógeno (Díez Peña y col., 2003) fueron otras explicaciones.

Díez-Peña y col. (2003) han propuesto recientemente un modelo cinético cuantitativo para la explicación del efecto de “overshooting” en hidrogeles de poli(N-iPAAm-co-MMA). De acuerdo a este modelo, la primera incorporación de agua por parte del gel, inicialmente hidrofílico, es seguido por la transformación del mismo en una estructura más compacta, entrecruzada e hidrofóbica, con menor capacidad de absorción de agua, la cual, gradualmente expulsa el agua retenida hasta llegar a un nuevo equilibrio.

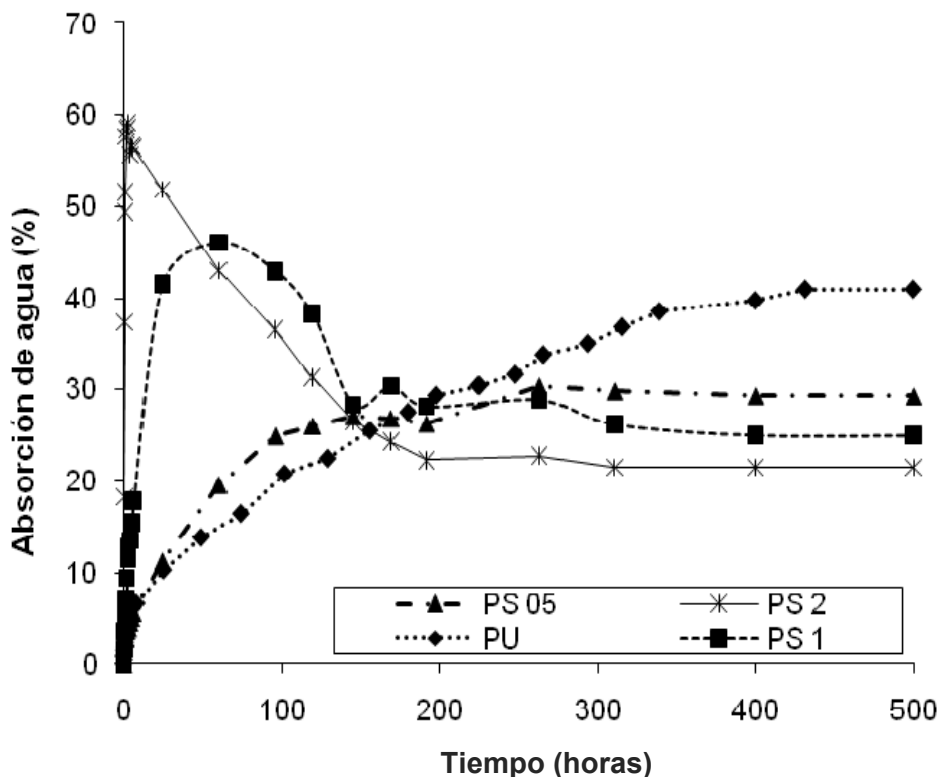


Fig. 3.III.2.8.1- Absorción de agua en función del tiempo para películas PU y aditivadas con PS

Volviendo al presente trabajo, es interesante notar que a mayor concentración de PS en la película, el valor de equilibrio de absorción de agua es menor, incluso menor que el PU;

sin embargo, el valor máximo registrado a lo largo del ensayo tiene una relación directa con el agregado de aditivo.

Las películas aditivadas con EDTA presentaron un comportamiento similar a las dopadas con PS, pero a diferencia de estas últimas, la desorción de agua luego de alcanzar el máximo no fue tan marcada, llegando a un valor de equilibrio de entre el 39 y el 45%, similar al obtenido para el PU (Fig. 3.III.2.8.2).

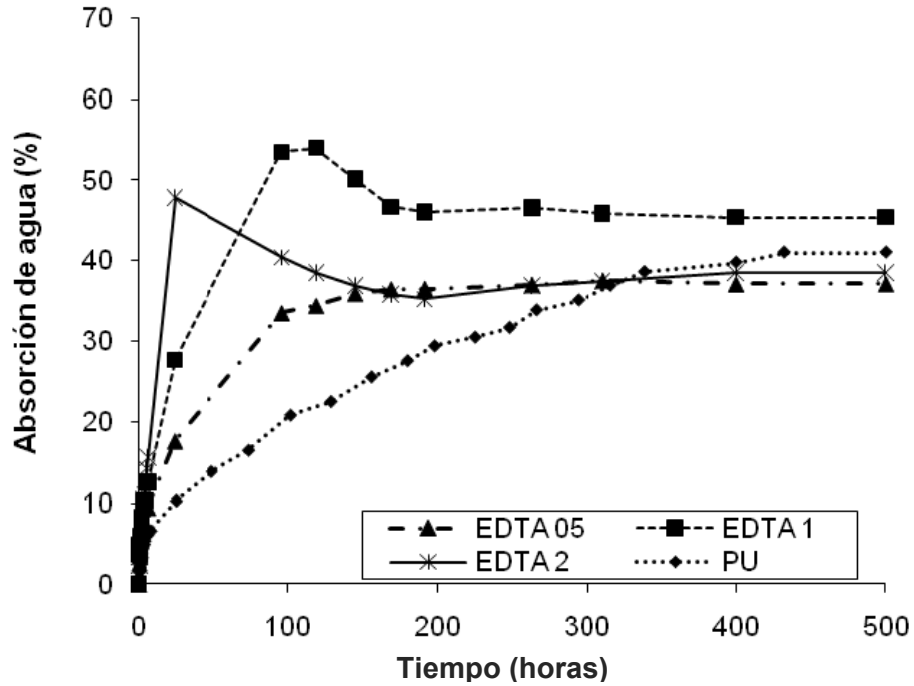


Fig. 3.III.2.8.2- Absorción de agua en función del tiempo para películas PU y aditivadas con EDTA

La matriz poliuretánica presenta en su estructura grupos con capacidad de donar y aceptar protones, los cuales pueden interactuar a través de enlaces específicos en las soluciones acuosas. La incorporación de compuestos altamente hidrofílicos en la matriz polimérica, tales como una sal de un ácido orgánico, incrementará la absorción de agua en las primeras etapas del ensayo debido a un efecto osmótico. La primera incorporación de agua favorecerá la relajación de las cadenas y permitirá un nuevo reacomodamiento e interacción entre ellas. Esta interacción dada por la formación dinámica de puentes de hidrógeno producirá al efecto de desorción de agua en las películas. La expulsión de agua ocurrida en el proceso de desorción puede arrastrar las moléculas del aditivo presentes entre las cadenas poliméricas, favoreciendo la interacción entre las mismas. De acuerdo a lo expuesto por Díez-

Peña y col. (2003), el efecto de “overshooting” no puede ser explicado sólo por las diferentes velocidades de difusión que presenta el polímero, o por simples efectos de relajación de las cadenas. Según estos autores, algún tipo de interacción física y/o química debe controlar esos efectos de relajación y, la formación dinámica de puentes de hidrógeno, puede ser la clave en este tipo de comportamientos.

El coeficiente de difusión de agua (D) y el mecanismo (n) que gobierna dicha difusión se calculó para las primeras etapas del proceso de absorción de agua y los valores obtenidos se resumen en la Tabla 3.III.2.8.1; mientras que los gráficos con los ajustes a los datos experimentales pueden observarse en el Anexo B.

Tabla 3.III.2.8.1- Parámetros cinéticos de absorción de agua para películas con aditivos antimicrobianos

| | Absorción máxima (%) | Absorción de equilibrio (%) | D (cm ² .seg ⁻¹) (x 10 ⁵) | n |
|----------|-------------------------|--------------------------------|---|-------------|
| PU | 39 | 39 | 0,63 ± 0,06 | 0,54 ± 0,03 |
| EDTA 0,5 | 37 | 37 | 0,70 ± 0,04 | 0,45 ± 0,02 |
| EDTA 1 | 54 | 45 | 0,66 ± 0,08 | 0,46 ± 0,03 |
| EDTA 2 | 47 | 37 | 5,78 ± 0,12 | 0,61 ± 0,02 |
| PS 0,5 | 30 | 30 | 0,64 ± 0,07 | 0,46 ± 0,05 |
| PS 1 | 46 | 25 | 4,4 ± 0,3 | 0,77 ± 0,04 |
| PS 2 | 60 | 21 | 76,8 ± 6,2 | 0,91 ± 0,09 |

En las películas con 0,5 y 1 % de EDTA el valor de D fue similar al obtenido para las películas de poliuretano sin aditivar, mientras que el valor n fue cercano a 0,5, indicando un pequeño cambio en el mecanismo de difusión del agua en la matriz, estableciéndose un mecanismo puramente Fickeano en las primeras etapas de la absorción del solvente (Ritger y Peppas, 1987). Recordando lo expuesto en la sección 1.V.1, el mecanismo se considera del tipo Fick cuando el proceso es completamente difusivo, y para films poliméricos el valor n en la ecuación 5 ($Wt/We = K.t^n$) toma un valor de 0,5. Cuando el porcentaje de EDTA fue del 2 %, el coeficiente de difusión fue mayor y el valor de n se ubicó entre 0,5 y 1, indicando un mecanismo anómalo, donde la velocidad de difusión y la de relajación de las cadenas poliméricas es comparable. Los cambios producidos en las películas cuando el compuesto agregado fue el PS son más notables. Las películas PS 05 muestran un coeficiente de difusión

similar a PU, mientras que el valor de n se ubica, al igual que EDTA 05 en valores cercanos a 0,45. Cuando el sorbato de potasio se encuentra en una concentración de 1% se observa un incremento de un orden de magnitud en el coeficiente de difusión y el valor n toma un valor de 0,77, indicando un cambio en el mecanismo de absorción, pasando de un proceso puramente difusional a uno “anómalo”. Por último, en las películas PS 2 el efecto sobre el coeficiente D y el valor n es aún más importante; en este caso el valor de D es tres órdenes de magnitud mayor al obtenido para PU y el valor n (0,92) da cuenta de un mecanismo con una relación directa entre la absorción de agua y el tiempo (transporte Caso II) (Urdahl y Peppas, 1987). Estos cambios refuerzan la hipótesis de que el aditivo hidrofílico en la matriz favorece la entrada de agua a la misma, probablemente debido a un efecto osmótico, y modifica las interacciones entre las cadenas y entre las cadenas y el solvente. Estos cambios afectarán también la cinética de liberación de los aditivos, como se verá en la sección 3.V.1.

3.III.2.9- Goniometría - Ángulos de contacto

Los valores de ángulo de contacto para las películas aditivadas con aditivos antimicrobianos, con excepción de PS 05, son inferiores al valor obtenido para el poliuretano control (Fig 3.III.2.9.1). En el caso de las películas dopadas con sorbato de potasio, este decrecimiento en el valor de θ_{App} es dependiente de la concentración de aditivo en la película. Para PS 05 el valor de ángulo de contacto ($\theta_{App} = 67,3^\circ$) no es significativamente diferente al del PU ($\theta_{App} = 66,6^\circ$), para PS1 dicho valor decrece un 8 % ($\theta_{App} = 62^\circ$) y en PS2, la disminución es del 13,5 % ($\theta_{App} = 57,9^\circ$); dando cuenta de una superficie más hidrofílica.

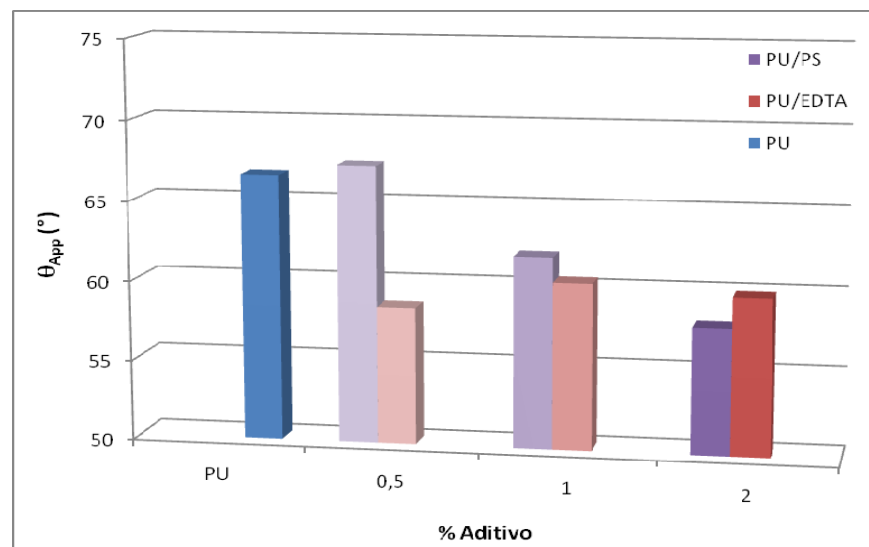


Fig 3.III.2.9.1- Ángulos de contacto para películas con aditivos antimicrobianos

Para las películas con agregado de EDTA la concentración del aditivo no influye proporcionalmente con el valor de ángulo de contacto, obteniéndose valores de θ_{App} de entre 58,5 y 60,4°. Esta diferencia entre uno y otro sistema puede estar dado por la mayor interacción del PS con las cadenas del polímero, quedando el aditivo atrapado en la matriz y exponiendo a la superficie una parte proporcional al número de las moléculas agregadas. Por otra parte, el EDTA parece interactuar solo con los segmentos blandos, menos polares, como se determinó mediante FT-IR y DSC. Según Meincken y col. (2006), en dispersiones poliuretánicas de mediana viscosidad, los diferentes segmentos tienen la capacidad de ubicarse o acomodarse hacia la superficie expuesta al aire o hacia el sustrato, según la polaridad de este último. La superficie de Teflon[®] puede estar afectando este ordenamiento, exponiendo los segmentos blandos hacia la superficie expuesta al aire y, unidos ellos estar en mayor proporción las moléculas de EDTA, en cualquiera de las concentraciones estudiadas.

3.IV- Evaluación de las películas activas

3.IV.1- Evaluación de las películas antioxidantes

3.IV.1.1- Liberación de los aditivos a medios simulados

Cuando un solvente, con una dada capacidad extractiva, entra en contacto con la película aditivada, permitirá que dicho aditivo migre desde la matriz polimérica hacia el medio con una velocidad determinada, entre otras cosas, por la afinidad del soluto por el solvente y por la matriz, la temperatura y características propias de la película (tamaño de poro, volumen libre, Tg) y del aditivo (tamaño molecular).

La Figura 3.IV.1.1.1 indica que, en el caso de películas aditivadas con α -tocoferol, se libera entre el 80 y 100 % del aditivo incorporado, mientras que en el caso del BHT, esta liberación es sólo del orden del 17-20%. Como se describió anteriormente, las moléculas de α -tocoferol no se unen fuertemente a las cadenas del polímero bajo estudio sino que quedan “atrapadas físicamente” por las mismas hasta una dada concentración. De esta manera, un solvente de baja polaridad como el isooctano, en el cual el aditivo es soluble, favorecerá el pasaje al medio, liberando gran parte del aditivo presente en la matriz.

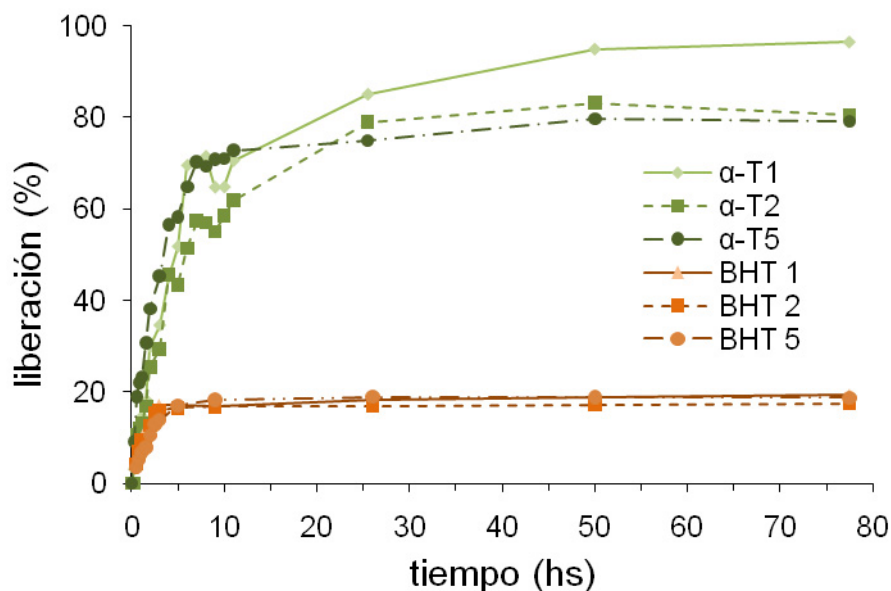


Fig 3.IV.1.1.1- Curva de liberación de aditivos antioxidantes

Por otro lado, cuando el aditivo agregado es BHT, su unión a la matriz polimérica impide que la liberación sea total, aún en un buen solvente como el isooctano, quedando retenido en gran parte en la matriz.

La Tabla 3.IV.1.1.1 muestra los valores del coeficiente de difusión (D) y el valor del exponente n indicativo del mecanismo de liberación del aditivo. Las curvas experimentales con los ajustes teóricos se muestran en el Anexo B. El incremento de D con el aumento del porcentaje de aditivo incorporado puede estar relacionado, en la serie α -T, con su disposición en pequeños agregados. A mayor porcentaje incorporado, el tamaño y/o posibilidad de conexión entre estos agregados será mayor y, así, la velocidad a la cual difundirán se verá incrementada. Sumado a esto, la presencia de aditivo segregado en una o ambas superficies de la película (ver 3.II.2.3.2), incrementará el valor de D . En las películas dopadas con BHT, no se observan diferencias importantes al variar el porcentaje de aditivo incorporado. La mayor velocidad de difusión de las moléculas de BHT con respecto a las de α -tocoferol, está relacionada también con el menor tamaño molecular del primero. Esta característica hace que las moléculas difundan con mayor velocidad a través de la matriz polimérica. El alto valor de D observado para las películas α -T5, se debe a la importante segregación superficial del aditivo, lo que excluye a esta muestra del análisis precedente. El efecto del tamaño molecular sobre la velocidad de difusión de estos aditivos fue también observado por Miltz y col. (1988) en películas de LDPE.

Tabla 3.IV.1.1.1- Coeficiente de difusión D y valor n del mecanismo de liberación de antioxidantes

| | D ($\times 10^5$) | n |
|--------------|-----------------------|------|
| BHT 1 | 1,16 | 0,73 |
| BHT 2 | 1,54 | 0,70 |
| BHT 5 | 1,26 | 0,72 |
| α -T1 | 0,15 | 0,83 |
| α -T2 | 0,42 | 0,73 |
| α -T5 | 3,15 | 0,61 |

El mecanismo que gobierna la liberación de los aditivos no es del tipo Fickeano, sino que presenta un comportamiento “anómalo”, con valores de n entre 0,5 y 1. Cuando el aditivo utilizado es el BHT, de igual forma a lo que ocurre con el coeficiente de difusión, el valor del exponente n no se ve modificado por la concentración del aditivo. Por otro lado, en las películas aditivadas con α -tocoferol, el valor de n es dependiente de la concentración. En dichas películas el mecanismo de liberación presenta una contribución difusiva y una dependiente de la relajación de las cadenas. La contribución difusiva se hace más importante

cuando las moléculas tienen mayor posibilidad de atravesar la película, como ocurre en α -T5; mientras que en α -T2 y aún más en α -T1, el proceso de liberación requiere de la relajación de las cadenas poliméricas.

3.IV.1.2- Evaluación de la acción antioxidante de las películas activas

El aceite de soja es muy utilizado en trabajos de investigación sobre procesos oxidativos, debido al perfil de ácidos grasos que posee: aproximadamente un 20% de ácidos grasos saturados, 22% de ácido oleico, 51% de linoleico y 6,8% de linolénico, lo cual lo hace muy susceptible a la oxidación (List y Erickson, 1985).

La espectroscopía infrarroja ha demostrado ser una herramienta importante a la hora de evaluar la calidad y composición de diferentes aceites comestibles, así como también para monitorear procesos en la industria alimenticia debido al bajo costo, excelente performance y facilidad de uso en comparación con otros métodos (Van de Voort y col., 1993). En diferentes trabajos (Guillén y Cabo, 1999, 2000; Innawong y col., 2004) se han asignado bandas características en el espectro infrarrojo para los aceites comestibles y como se modifican las mismas a través del proceso de oxidación. El seguimiento de estas modificaciones en los espectros hará posible una determinación cuali-cuantitativa del avance de los procesos oxidativos. La Fig. 3.IV.1.2.1 muestra el espectro vibracional del aceite de soja utilizado como control y la Tabla 3.IV.1.2.1 la asignación de las bandas observadas.

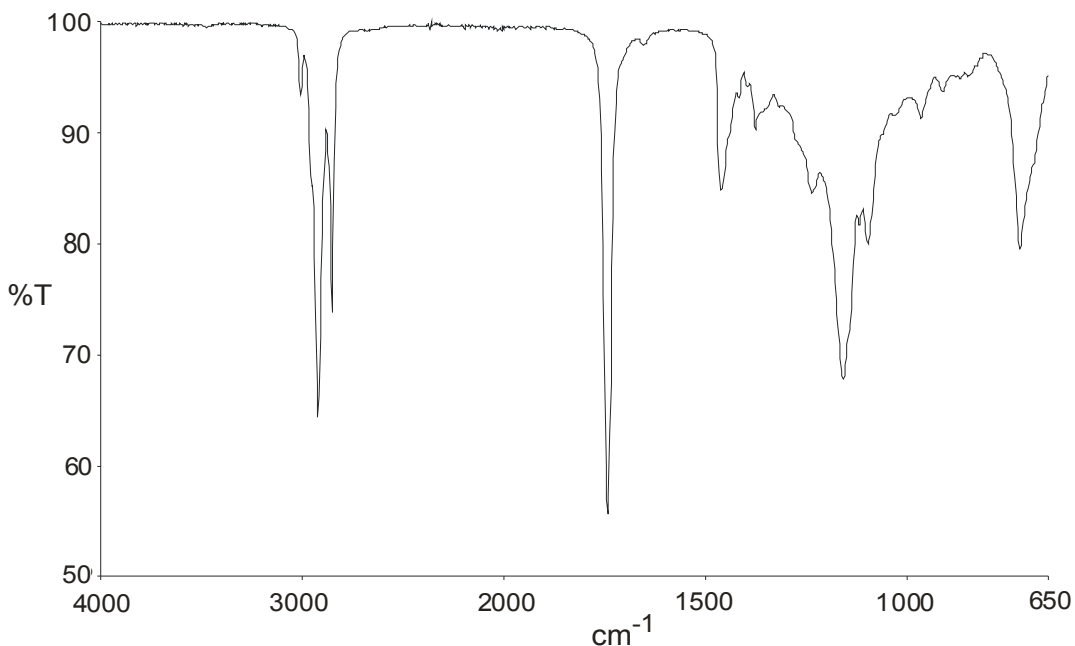


Fig. 3.IV.1.2.1 . Espectro FT-IR/ATR del aceite de soja comestible

Cuando un compuesto de una mezcla se encuentra en una proporción muy baja, a menos que tenga una banda muy característica de alta absorptividad, producirá una banda muy débil en el espectro IR y será difícilmente detectable. Así sucede con la banda asociada a la vibración de estiramiento del OH del grupo hidroperóxido, situada alrededor de los 3444 cm^{-1} , la cual no es observable en las muestras de aceite no-oxidado, pero puede verse como incrementa su intensidad a medida que avanza el proceso oxidativo (Fig 3.IV.1.2.2). Esta banda no debe confundirse con la banda a 3476 cm^{-1} , asignada a un sobretono del carbonilo del éster glicérico (o glicerídico). Por su parte, el grupo hidroperóxido presenta una banda ancha, la cual se superpone a la banda del sobretono de los grupos éster glicerídicos, provocando un decrecimiento en la frecuencia de la banda original del glicérido junto con un incremento en su absorbancia (Guillen y Cabo, 2002).

Tabla 3.IV.1.2.1- Asignación de las principales bandas en el espectro FT-IR/ATR del aceite de soja

| Número de ondas (cm^{-1}) | Grupo funcional | Modo vibracional |
|--------------------------------------|-----------------------------------|---|
| 3009 | C-H | ν C-H doble enlace <i>cis</i> (=CH) |
| 2923, 2853 | CH ₂ | ν sim y asim CH ₂ alifático |
| 2955, 2872 | CH ₃ | ν sim y asim CH ₃ alifático |
| 1743 | COOC | ν C=O grupo carbonilo éster triglicérido |
| 1463 | CH ₂ , CH ₃ | δ CH ₂ , CH ₃ alifáticos |
| 1377 | CH ₂ | δ CH ₂ |
| 1238, 1160 | COOC | ν C-O éster |
| 914 | CH ₂ | ν C-H doble enlace <i>cis</i> (=CH) |
| 723 | CH ₂ | δ CH ₂ (rocking) + vibración fuera del plano de la olefina <i>cis</i> di-sustituída |

La evolución de esta banda a través del proceso oxidativo puede darnos información acerca de la generación de hidroperóxidos. Como puede observarse en la Fig. 3.IV.1.2.2 a, en la muestra control aumenta ligeramente la frecuencia a la que se encuentra esta banda, así como también se observa una deformación de la misma y un aumento en su absorbancia. A tiempos bastante largos el valor de frecuencia sufre otro cambio, volviendo a valores cercanos al original. Esto puede deberse a una disminución en la concentración de hidroperóxidos y la aparición de nuevas bandas, aproximadamente a 3530 cm^{-1} , debido a la presencia de alcoholes

u otros productos secundarios de la oxidación, que se superpongan a las bandas del hidroperóxido.

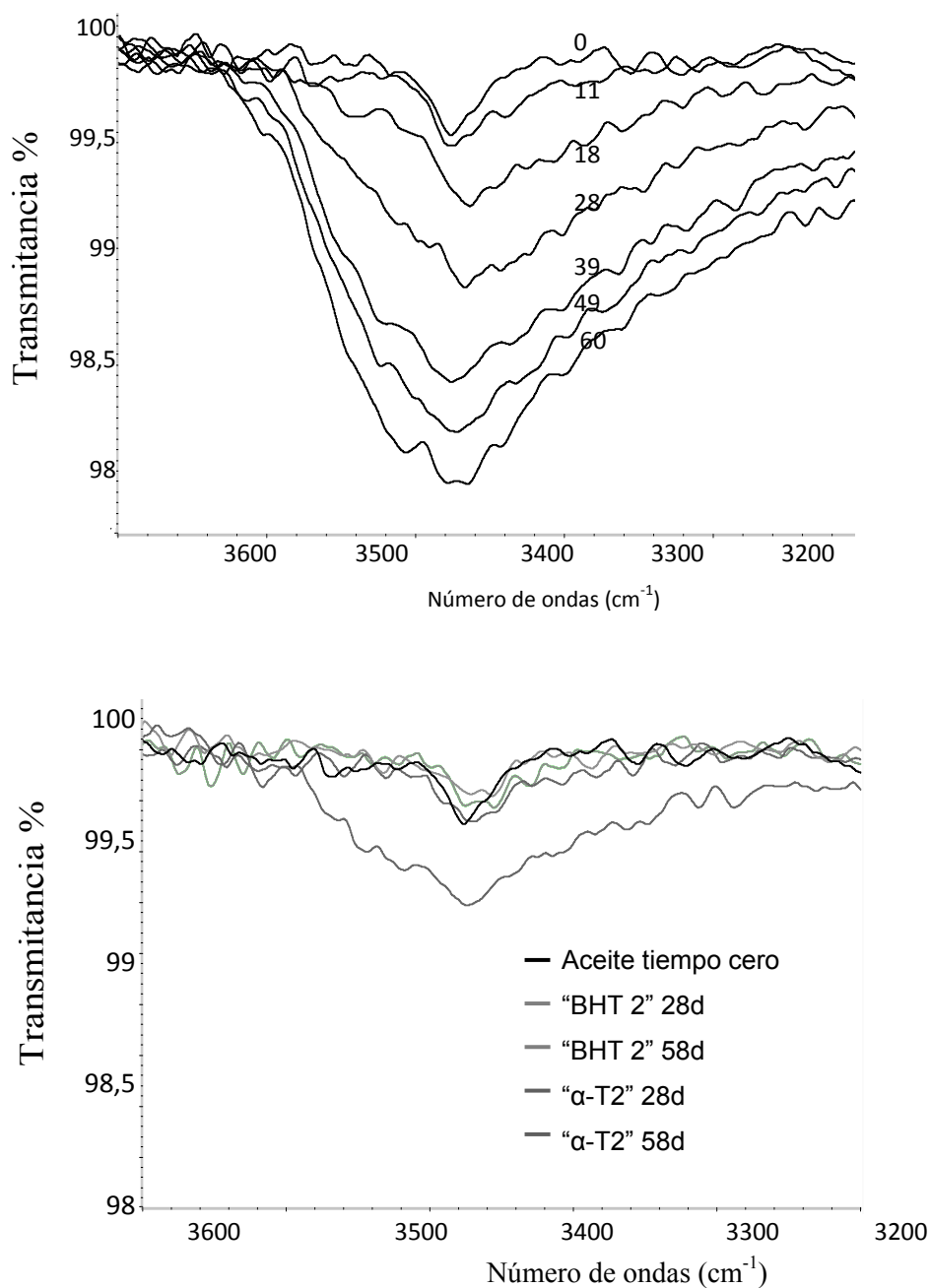


Fig. 3.IV.1.2.2. Evolución temporal de la banda atribuida a grupos hidroperóxidos en a) aceite control b) aceite control a tiempo cero y aceite + films antioxidantes a 28 y 58 días de ensayo.

El valor de frecuencia de la banda atribuida al doble enlace *cis* variará según el patrón de ácidos grasos que posea el aceite en cuestión; para el aceite de soja, la banda atribuida a este grupo funcional de encuentra a 3009 cm⁻¹, mientras que para el aceite de oliva extra-virgen, la

banda se ubica a 3006 cm^{-1} (Vlachos y col., 2006). Durante el proceso oxidativo, se observa la desaparición de los dobles enlaces *cis*, ya sea por ruptura de los mismos (saturación de los ácidos grasos) o por isomerización a la forma *trans*.

Así, por espectroscopía infraroja se puede seguir el proceso oxidativo del aceite a través de dos secciones del espectro, principalmente. Una situada aproximadamente a 3009 cm^{-1} , correspondiente a la banda de estiramiento C-H del doble enlace *cis* (Vlachos y col., 2006) y otra a través del conjunto de bandas situadas entre los 930 y 995 cm^{-1} , correspondientes a los enlaces doble de configuración *trans* de los ácidos grasos. Un doble enlace *trans* aislado absorbe en la región de infrarrojos en un número de onda de 967 cm^{-1} , como resultado de una deformación fuera del plano de los enlaces CH adyacentes (Sherazi y col., 2009) Cuando un enlace doble *trans* es parte de un sistema conjugado, la longitud de onda se desplaza hacia números de onda mayor, por ejemplo 983 cm^{-1} en un dieno *cis, trans* y 994 cm^{-1} en un trieno *trans, trans, trans*. La banda a 914 cm^{-1} aporta información similar a la banda a 3009 cm^{-1} a la vez que es menos intensa, por lo tanto es menos utilizada para evaluar los procesos oxidativos.

La banda correspondiente a la vibración de estiramiento del C=O del éster del triglicérido, ubicada a 1743 cm^{-1} sufre, durante el proceso oxidativo, una disminución en su frecuencia y un moderado ensanchamiento debido a la formación de productos secundarios (como aldehídos y cetonas) durante el proceso de oxidación. Estos productos presentan bandas a 1728 cm^{-1} aproximadamente, los cuales se superponen con las bandas del éster causando las modificaciones citadas (Guillén y Cabo, 2002).

En primer lugar se evaluó el efecto de la diferente concentración de aditivos sobre el poder antioxidante de las películas activas a un determinado tiempo. Como se observa en las Fig 3.IV.1.2.4 a y b, el aceite que sufre mayores cambios en relación a la muestra a tiempo 0, es la muestra control. Luego, se ubica la muestra de aceite en la cual estaba inmersa la película con 1% de aditivo, y por último las muestras con 2 y 5%, entre las cuales no se observan diferencias significativas. Estos resultados nos permiten señalar que, para cada aditivo, una concentración del 2% en la película logra el mayor efecto antioxidante.

Al comparar las películas con un 2% de los diferentes aditivos, se observa que, en las muestras conteniendo películas activas con BHT, no se observó la presencia de bandas atribuidas a hidroperóxidos durante los 60 días de ensayo (Fig 3.IV.1.2.2 b), dando cuenta de

la excelente capacidad de este aditivo como antioxidante primario. En las muestras conteniendo películas aditivadas con α -tocoferol, la presencia de grupos hidroperóxidos en el aceite no fue evidente hasta los 45 días a 60° C.

En la Fig 3.IV.1.2.3 puede observarse la disminución en la absorbancia a 3009 cm^{-1} para la muestra control y las muestras en contacto con las películas activas. Se observa que en el aceite de soja control esta banda, atribuida al doble enlace *cis*, presenta una rápida disminución en su valor de absorbancia. La muestra con la película α -T2 no presenta variaciones en esta frecuencia hasta los 40 días, y no se observan cambios significativos luego de 60 días en el caso de BHT 2.

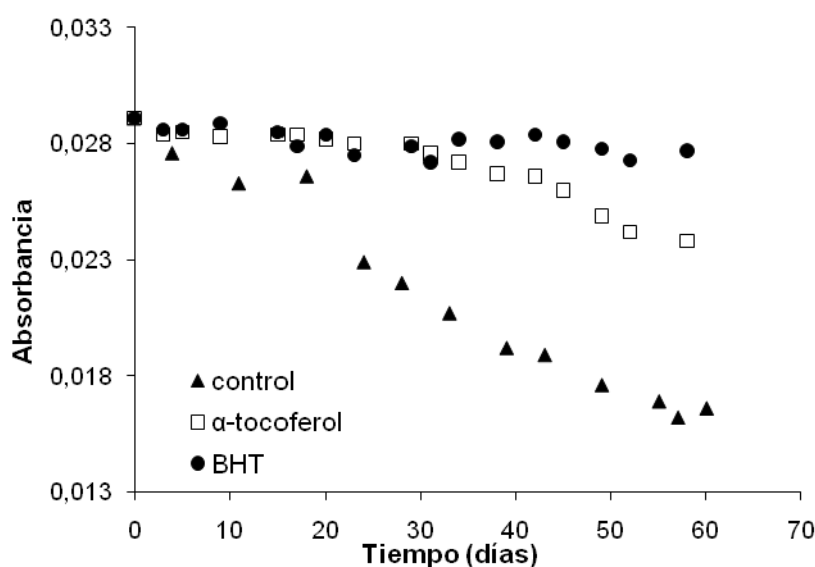


Fig. 3.IV.1.2.3- Evolución temporal de la absorbancia de la banda a 3009 cm^{-1} , atribuida a dobles enlaces *cis*

La evolución temporal en la muestra control del conjunto de bandas correspondiente a la configuración *trans* de los ácidos grasos, puede verse en la Fig. 3.IV.1.2.4. Allí se observa como aparece a los 11 días la banda correspondiente al enlace conjugado *cis-trans*, debido al cambio en la configuración de uno de los enlaces. Esta banda, luego de tener un máximo alrededor de los 30 días, empieza a perder intensidad, mientras que la banda ubicada originalmente a 966 cm^{-1} aparece a mayor número de ondas y se vuelve más intensa. Esto revela que los enlaces dobles *cis* primero sufren una transformación al isómero *trans* y, siguiendo el proceso oxidativo, se van saturando. En la Fig. 3.IV.1.2.4 también se observa la desaparición de la banda asignada al doble enlace *cis* a 914 cm^{-1}

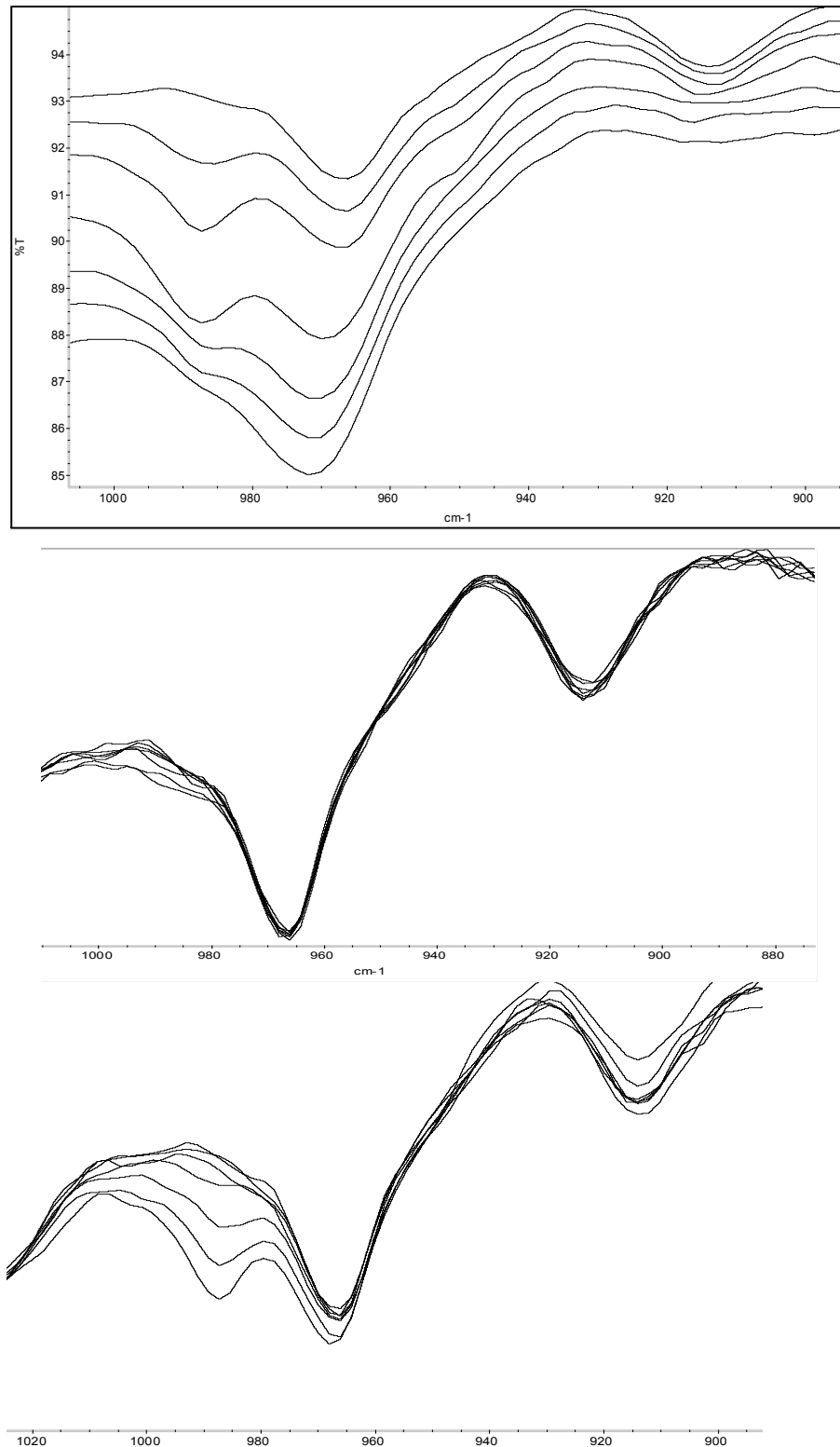


Fig. 3.IV.1.2.4- Evolución temporal de las bandas asignadas a dobles enlaces conjugados en muestras control (a) y con películas BHT 2 (b) y α -T2 (c)

La evolución temporal de la frecuencia de la banda asignada al éster glicérido durante el proceso de oxidación en las muestras control y en las muestras con película activa, se

observa en la Fig. 3.IV.1.2.5, presentando un comportamiento similar al de los otros parámetros estudiados.

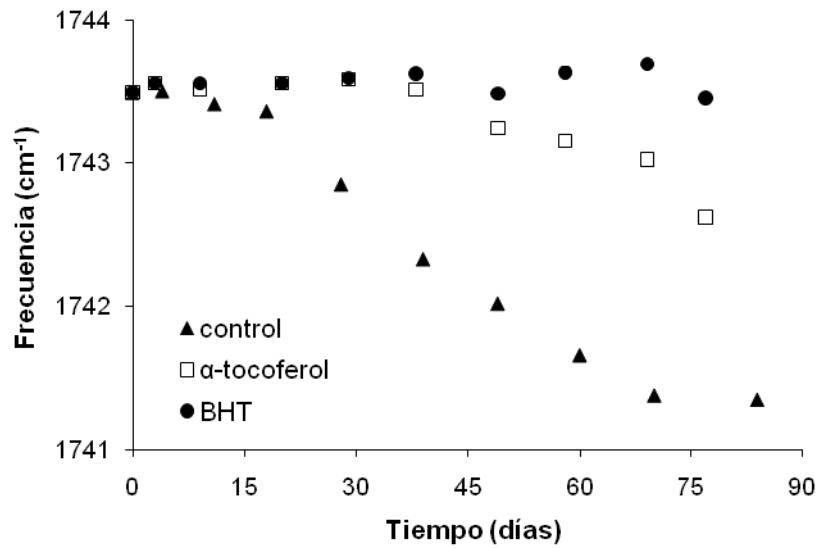


Fig. 3.IV.1.2.5- Evolución temporal de la frecuencia de la banda del éster glicérico durante el ensayo

En la Figura 3.IV.1.2.5 se muestran las imágenes de los frascos conteniendo el aceite de soja luego del ensayo (80 días a 60° C), donde se puede observar modificaciones en el color del aceite de soja. Por otra parte se detectan cambios en la viscosidad y olor del aceite. Esto indica que las películas aditivadas con BHT impiden efectivamente el proceso de oxidación, pero no otros que pueden derivarse del aumento de temperatura (por ejemplo polimerización).

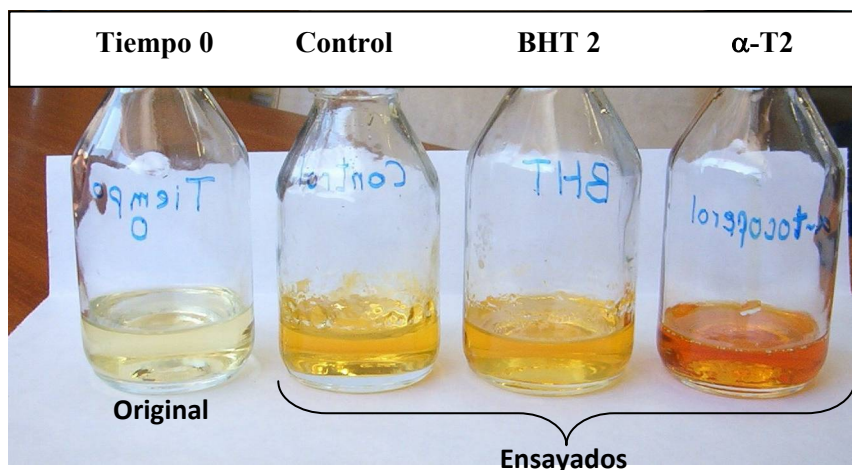


Fig 3.IV.1.2.5- Imagen de los frascos conteniendo el aceite de soja original y luego del ensayo a 60 °C durante 80 días.

Simultáneamente a los ensayos de FT-IR, la película sumergida en el aceite fue retirada y analizada mediante espectroscopía UV-visible. En los espectros se observa (Fig. 3.IV.1.2.5 a y b) como disminuye la absorbancia del pico correspondiente al aditivo a diferentes tiempos de ensayo, debido a la migración del mismo al seno del aceite o por consumo. El incremento en el valor de absorbancia entre 225 y 250 nm y entre 300 y 320 nm, están asociados a la absorción de aceite por parte de la película, de acuerdo a resultados de absorción de películas de PU sin aditivar. Sin embargo, los productos de degradación oxidativa del BHT absorben en un amplio rango de longitudes de ondas. En particular una especie altamente conjugada absorbe a 315 nm, por lo que no se puede descartar alguna contribución de estos productos de degradación en el caso de los espectros de la película aditivada con BHT (Fig. 3.IV.1.2.5 a).

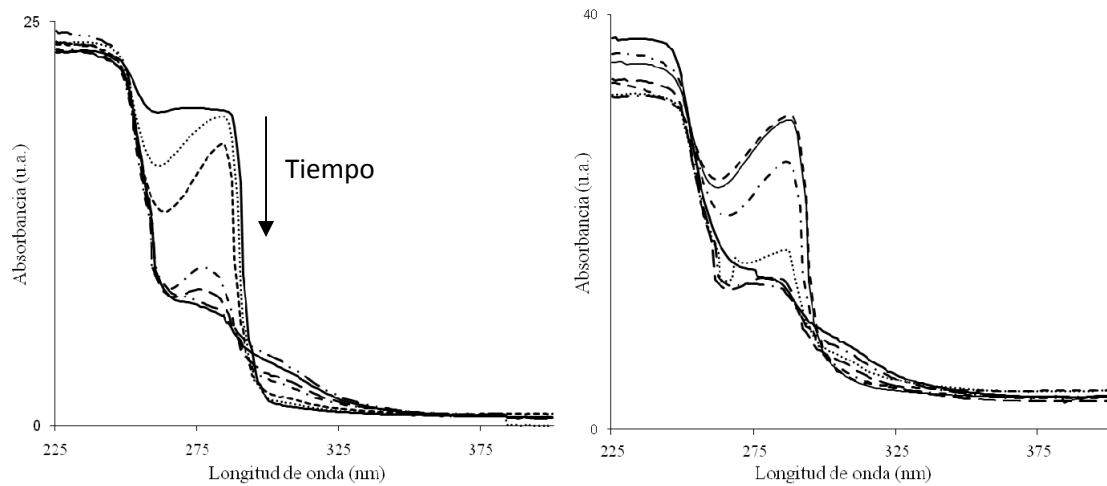


Fig. 3.IV.1.2.5- Espectros UV de las películas con antioxidantes obtenidos durante el ensayo de oxidación acelerada. a)BHT 2, b) α -T2

3.V- Evaluación de las películas con aditivos antimicrobianos

3.V.1- Liberación de los aditivos a medios simulados

La liberación de los aditivos desde la película al medio líquido utilizado estará determinada, entre otras cosas, por el grado de penetración del solvente en la matriz polimérica, la disolución del aditivo en éste (teniendo en cuenta el coeficiente de partición entre uno y otro sistema) y la difusión, a través de la película, hacia el medio. Como se mostró anteriormente (3.III.2.8), la cinética de absorción de agua en las películas aditivadas con sorbato de potasio mostró un comportamiento “anómalo” reportado en la bibliografía como *overshooting*.

La Fig. 3.V.1.1 muestra la curva de liberación de PS en agua, en la misma puede verse un efecto de inducción en los primeros minutos del ensayo donde el porcentaje de liberación no aumenta significativamente, para luego crecer intensamente y nuevamente estabilizarse, dando un formato sigmoideal a la curva. Este comportamiento parece dar cuenta de la necesidad de una cierta humectación/difusión en la superficie de la película para iniciar la liberación del aditivo al medio.

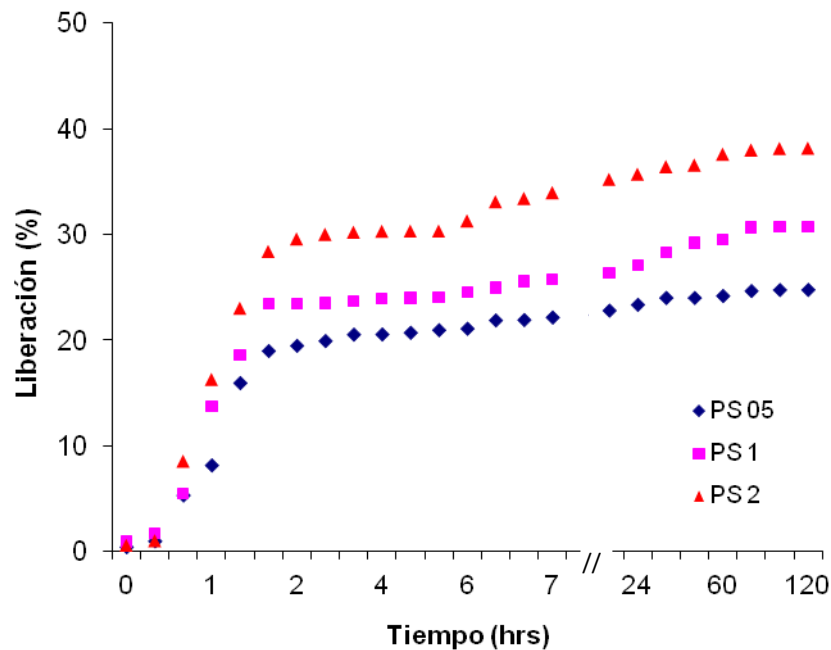


Fig. 3.V.1.1- Curva de liberación del sorbato de potasio

Luego de esta etapa, en el caso de la película con 0,5 % de concentración de aditivo, se observa una liberación rápida en las siguientes 2 horas, liberando un 20 % del aditivo, seguido por una liberación más lenta, hasta llegar en 5 días a un valor final del 25 % del aditivo agregado. La película PS 1 presenta un comportamiento similar, sin embargo a partir de las 24 horas se observa una mayor liberación antes de llegar al valor final del 31 % del aditivo incorporado. Por último, en la película con 2 % de sorbato de potasio la liberación parece establecerse en otras dos etapas; una primera donde se libera al medio un 30 % del aditivo, y una segunda, a partir de las 6 horas y hasta las 24 horas, donde se libera otro 8 % del aditivo.

En los tres casos, esta liberación del aditivo en etapas, parece estar asociada a los cambios que sufre la película durante el proceso de absorción de agua. Así, en las películas PS 2, el cambio en la velocidad de liberación que se observa a 6 horas, coincide con el comienzo de la expulsión del agua en exceso respecto al valor de equilibrio (Fig 3.III.2.8.1). Estos datos se atribuyen a que parte del PS que no fue liberado en la primera etapa, será expulsado de la película en una nueva etapa al producirse el re-ordenamiento de las cadenas poliméricas.

La presencia de varias etapas en el proceso de liberación del aditivo, impide el modelado matemático con las ecuaciones difusionales convencionales, debiéndose formular un sistema de ecuaciones acopladas que interprete los diferentes mecanismos que ocurren en el sistema. De acuerdo a lo expuesto por Bryston y Katan (1974), este tipo de migración se ajustaría al “Modelo III- *Migración dependiente del alimento*”, donde el medio participa, provocando un hinchamiento progresivo de la matriz, originándose un sistema multifásico no-homogéneo, en el cual el coeficiente de difusión no es constante.

3.V.2- Evaluación de las películas mediante ensayos microbiológicos

El sorbato de potasio incorporado a las películas poliuretánicas presentó una inhibición en el crecimiento fúngico (Tabla 3.V.2.1) dependiente de la concentración de aditivo en la película. En las muestras con 0,5 % del PS se observa un desarrollo ligeramente menor que en las muestras control, indicando que en las condiciones del ensayo esta concentración de aditivo sería la mínima concentración efectiva frente al crecimiento fúngico. Por otra parte las películas con 1 y 2 % de sorbato de potasio presentan diferencias significativas con el control en todas las cepas de hongos estudiadas.

Tabla 3.V.2.1- Diámetro promedio (cm) del crecimiento fúngico en los ensayos con películas antimicrobianas.

| | <i>A. niger</i> | <i>A. flavus</i> | <i>Penicillium sp.</i> |
|----------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Control | 2,3 ± 0,5 ^a | 2,1 ± 0,7 ^a | 2,5 ± 0,4 ^a |
| PU | 2,1 ± 0,4 ^{a,b} | 2,0 ± 0,6 ^{a,b} | 2,3 ± 0,6 ^{a,b} |
| PS 0,5 | 1,6 ± 0,4 ^{a,b} | 1,7 ± 0,45 ^{a,b} | 1,9 ± 0,6 ^{a,b} |
| PS 1 | 1,4 ± 0,35 ^b | 1,2 ± 0,3 ^b | 1,4 ± 0,35 ^b |
| PS 2 | 0,6 ± 0,3 ^c | 0,7 ± 0,4 ^{b,c} | 0,4 ± 0,2 ^c |
| EDTA 0,5 | 2,1 ± 0,4 ^{a,b} | 2,2 ± 0,9 ^a | 2,0 ± 0,5 ^{a,b} |
| EDTA 1 | 1,7 ± 0,5 ^{a,b} | 1,7 ± 0,7 ^{a,b} | 1,6 ± 0,35 ^b |
| EDTA 2 | 0,5 ± 0,2 ^c | 0,9 ± 0,4 ^{b,c} | 0,5 ± 0,15 ^c |

A modo de ejemplo se muestra en la Fig. 3.V.2.1 el efecto de las películas aditivadas con PS sobre el crecimiento de *Aspergillus niger*. En la muestras con película PU (sin aditivar) se observó un crecimiento importante con gran proliferación de esporas; características similares se observaron en la muestra conteniendo la película con 0,5 % de PS.

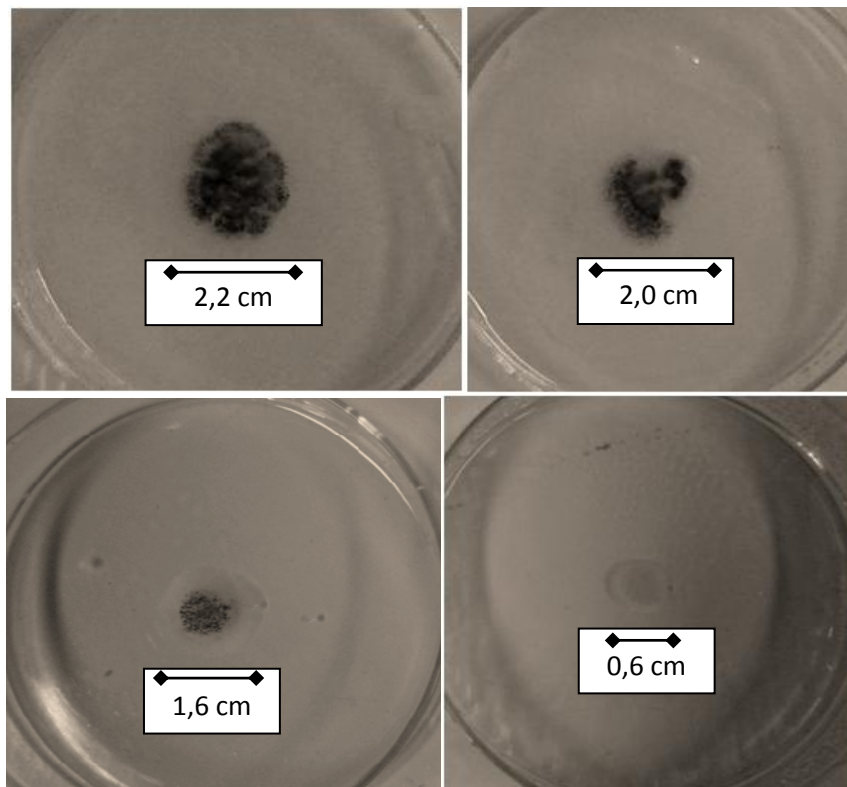


Fig. 3.V.2.1– Evaluación antimicrobiana de las películas aditivadas con sorbato de potasio frente a *A. niger*. a) Película de PU, b) PS 05, c) PS 1, d) PS 2.

Cuando la concentración de aditivo fue del 1% el crecimiento del hongo mostró un área central densa y una región hifal periférica. Por último, las muestras en contacto con películas aditivadas con un 2 % p/p de PS presentaron un desarrollo fúngico con un diámetro promedio de alrededor de 0,5 cm, el cual es similar al tamaño de la gota de suspensión de esporas, indicando una buena acción fungistática del sorbato de potasio.

Además del efecto del aditivo sobre el crecimiento (diámetro) de la colonia fúngica, es interesante notar la disminución en la producción de esporas en el caso de PS 2. Este parámetro es importante ya que la inhibición en la esporulación frenará el avance de la contaminación hacia el resto del alimento. Para las otras especies fúngicas estudiadas, el comportamiento fue similar al descrito anteriormente, sin embargo, el efecto sobre la esporulación no fue fácil de observar debido a la poca coloración de las esporas.

Las películas aditivadas con 0,5 y 1% de EDTA mostraron, como se esperaba, un efecto menor sobre el desarrollo microbiano que las aditivadas con sorbato de potasio. En las muestras con 2 % de EDTA el efecto sobre el crecimiento hifal fue similar al de las muestras con PS 2, pero no se observó efecto alguno sobre la esporulación.

Los resultados obtenidos indican que el aditivo se liberó de la película y, a través de un mecanismo difusional, migró desde la película a la superficie inoculada, a través del agar, antes de actuar sobre los microorganismos.

4-CONCLUSIONES

4- CONCLUSIONES

Se sintetizó un sistema polimérico en base acuosa que forma películas continuas de gran transparencia y brillo. Las mismas presentaron muy buenas propiedades de barrera al vapor de agua y el CO₂ y valores de elongación y tensión máxima similares al polietileno de baja densidad (LDPE), aunque el módulo elástico fue significativamente inferior. Asimismo, el poliuretano estudiado cumplió con las diferentes normativas dispuestas en el Código Alimentario Argentino para materiales plásticos, para su utilización en contacto con alimentos. Si bien no se evaluó el efecto de la temperatura, los resultados previos del grupo indican que pueden seleccionarse los componentes básicos del PU para adecuarlos a temperaturas inferiores o superiores a la ambiente.

Las películas fueron caracterizadas por diversas técnicas a fin de obtener información detallada de la microestructura.

El agregado de BHT, sorbato de potasio o EDTA a la matriz poliuretánica, en todas las concentraciones estudiadas, no produce cambios macroscópicos en las películas obtenidas. En cambio, el agregado de α -tocoferol en concentraciones de 2 y, principalmente, 5 % afectó la apariencia visual de las películas.

La evaluación de la microestructura del poliuretano “puro” y de los sistemas activos permitió inferir cómo interaccionan los diferentes aditivos con la matriz polimérica. Así, se propuso que el BHT interacciona mediante puentes de hidrógeno (a través del grupo –OH) con los grupos carbonilos de las uniones uretano o urea, que forman los llamados dominios o segmentos duros. Por otro lado, el sorbato de potasio establece interacciones electrostáticas con los segmentos duros, pero también afecta a los dominios blandos, creando asociaciones con los átomos de oxígeno del poliéter. El EDTA, también tiene la capacidad de interaccionar con los grupos éter del poliuretano. En cambio, el α -tocoferol, de mayores dimensiones moleculares, no establece vinculaciones electrostáticas con la matriz polimérica, explicando así la segregación macroscópica de este aditivo.

Las propiedades de los sistemas poliuretánicos no se ven afectados por la incorporación de aditivos compatibles como el BHT, el sorbato de potasio o el EDTA en las proporciones estudiadas en este trabajo. Por el contrario, en el caso del agregado de α -tocoferol las propiedades se ven afectadas negativamente aún a contenidos bajos (2 % p/p) del aditivo. A mayores contenidos del aditivo, los cambios son aún más importantes. Cambios

interesantes y poco estudiados (“overshooting”) en la cinética de absorción de agua fueron encontrados en el caso de las películas aditivadas con compuestos polares (PS y EDTA).

La liberación de los compuestos activos antioxidantes sigue un comportamiento no-Fickeano, en las proporciones estudiadas. Los coeficientes de difusión están relacionados con el tamaño molecular de los aditivos. El mecanismo de liberación es complejo, con procesos de relajación como consecuencia del ingreso del solvente a la película. El reacomodamiento de cadenas poliméricas como consecuencia del proceso de *overshooting* afecta sustancialmente el perfil de liberación de sorbato de potasio.

Los sistemas antioxidantes y antimicrobianos fueron evaluados mediante ensayos adecuados para determinar la eficiencia de los mismos. De esta manera, se encontró que las películas aditivadas con BHT y α -tocoferol fueron efectivas en el retardo del proceso de oxidación del aceite de soja; presentando el primero un mejor desempeño. En cuanto a las películas antimicrobianas, se pudo establecer un marcado efecto fungistático en las películas con sorbato de potasio.

En el caso de los antioxidantes se consigue un efecto dual de protección antioxidante, ya que además de proteger al alimento, los resultados indicarían que se protege también la película polimérica.

Finalmente, se puede concluir que los sistemas a base de poliuretanos son materiales poliméricos adecuados para su utilización en la industria de envases, convencionales y activos, para alimentos.

5-TRABAJO FUTURO

5- TRABAJOS FUTUROS

La versatilidad del tipo de sistemas utilizados, plantea un número de variables a ensayar que han superado la posibilidad de realizarlos en un tiempo razonable. En la presente sección se enumeran algunos de los muchos ensayos que se consideraron de interés y, por razones de tiempo o disponibilidad de equipamiento, no se realizaron.

- Estudiar el efecto de la selección de diferentes componentes base del poliuretano (poliol, isocianato) en la eficiencia de las películas activas, en la composición y/o segregación de compuestos.
- Estudiar exhaustivamente el efecto del tamaño molecular, polaridad y otras propiedades de los aditivos sobre la incorporación, las modificaciones de las propiedades de las películas y los perfiles de liberación.
- Analizar el efecto de la temperatura y humedad sobre el desempeño de las películas activas en cuanto a las propiedades difusionales, entre otras.
- Realizar estudios por termogravimetría en atmósferas oxidantes, para determinar la estabilidad oxidativa de las películas aditivadas.
- Estudiar la liberación de los compuestos activos en otros simulantes o sistemas modelo y reales de alimentos.
- Ensayar diferentes presentaciones y/o formas de asociar las películas activas al alimento (multilaminado parcial, inmersión total, etiquetado interno, etc)

6-ANEXOS

6.A – CARACTERIZACION DE MATERIAS PRIMAS

Análisis espectroscópico FTIR PPG

El espectro de FTIR del PPG1000 se presenta en la Figura 6.A.1. Las principales bandas de absorción para este compuesto se detallan en la Tabla 6.A.1, donde se destacan la señal ubicada a 3473 cm^{-1} perteneciente a los grupos OH terminales, y la banda localizada a 1110 cm^{-1} característica del modo de deformación del grupo C-O-C en los éteres.

Tabla 6.A.1- Principales bandas de absorción en la región infrarroja de PPG1000

| Número de ondas (cm^{-1}) | Grupo funcional | Modo vibracional |
|---|--------------------------------|--|
| 3473 | OH | $\nu\text{O-H}$ |
| 3000 – 2800 | CH | $\nu\text{C-H}$ |
| 1456 | CH (metilénicos, metílicos) | δCH_2 (simétrica) δCH_3 (antisimétrica) |
| 1373 | CH_3 | δCH_3 (simétrica) |
| 1110 | C-O-C | δCOC (antisimétrica) |

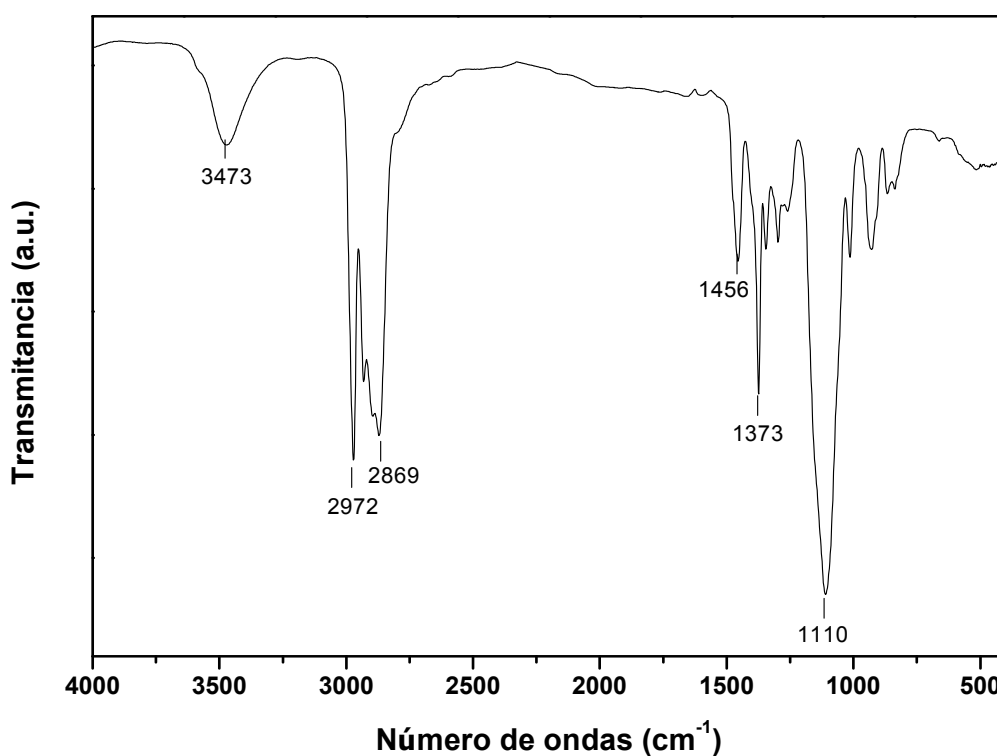
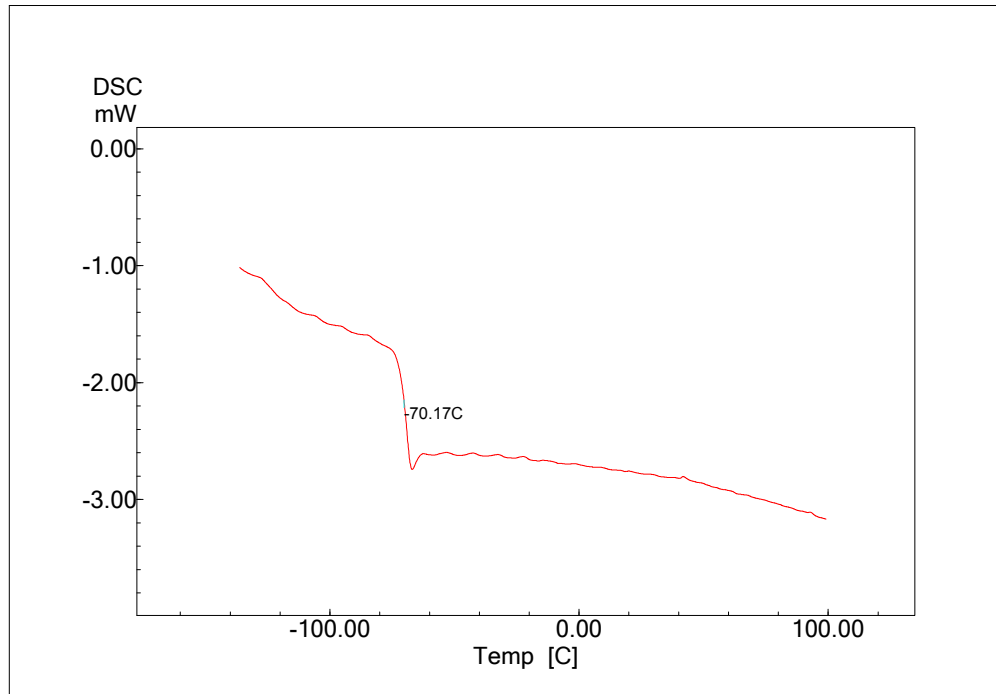


Fig. 6.A.1- Espectro FT-IR de PPG1000.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de PPG**Fig. 6.A.2- Termograma DSC del PPG1000**

Análisis espectroscópico FTIR HEMA

En la Figura 6.A.3 se presenta el espectro FTIR del HEMA. En la misma pueden observarse las bandas características de este reactivo, las cuales se detallan en la tabla 6.A.2. En el mismo, además de las bandas centradas a 3440 cm^{-1} (grupo OH) y a 1720 cm^{-1} (grupo C=O), se destacan las bandas presentes a 1637 cm^{-1} y 815 cm^{-1} pertenecientes al doble enlace C=C.

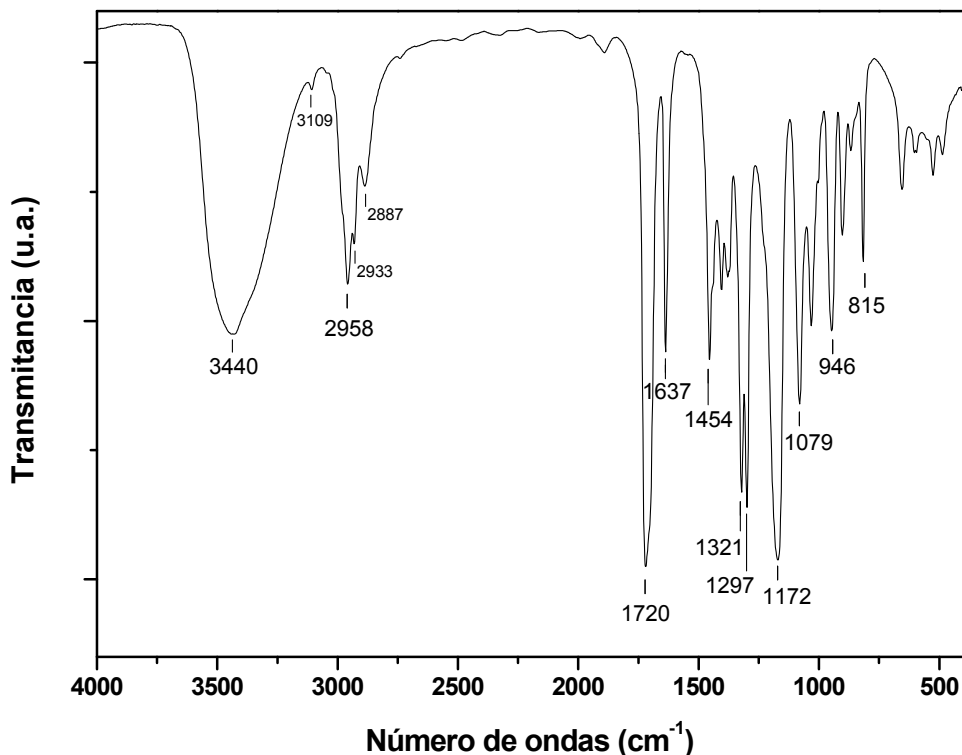


Figura 6.A.3- Espectro FT-IR de HEMA.

Tabla 6.A.2- Principales bandas de absorción en la región infrarroja de HEMA.

| Nº de ondas (cm^{-1}) | Grupo funcional | Modo vibracional |
|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| 3440 | OH | vO-H (alcoholes) |
| 3109 | CH | vC-H antisimétrica |
| 2957 | CH ₂ , CH ₃ | vC-H antisimétrica |
| 2933-2887 | CH ₂ , CH ₃ | vC-H simétrica |
| 2887 | CH ₂ | vC-H simétrica |
| 1720 | CO | vC=O |
| 1637 | CC | vC=C |
| 1321 | CH ₂ | δ (en el plano) |
| 1079 | CO(H) | |

Espectro FTIR DMPA

El espectro FTIR del DMPA se muestra en la figura 6.A.4. Las asignaciones de las bandas observadas en el mismo se detallan en la tabla 6.A.3.

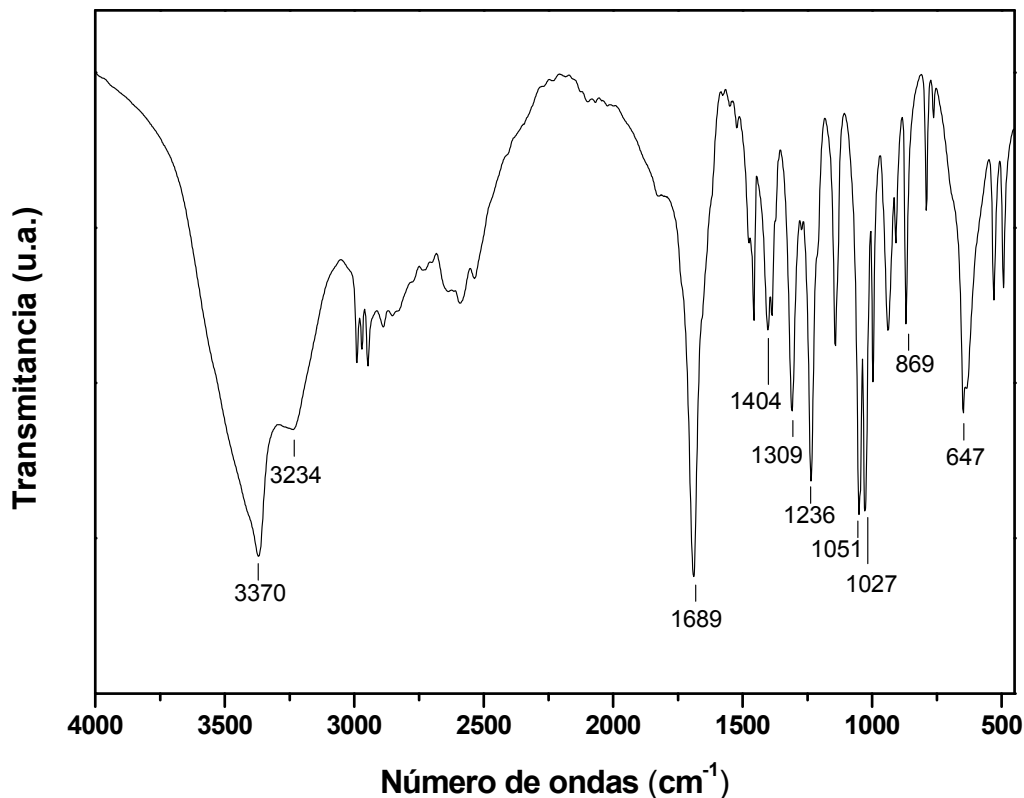


Figura 6.A.4- Espectro FT-IR de DMPA

Tabla 6.A.3- Principales bandas de absorción en la región infrarroja de DMPA.

| Número de ondas (cm ⁻¹) | Grupo funcional | Modo vibracional |
|-------------------------------------|-----------------|---------------------------|
| 3370 | OH | vOH (alcoholes, enlazado) |
| 3234 | OH | vOH (alcoholes, libre) |
| 2500-3000 | OH | vOH (carboxilo) |
| 1689 | C=O | vCO |
| 1404 | OH | δ (carboxilo) |
| 1309 | OH | δ (alcoholes) |
| 1236 | C-O | v (carboxilo) |
| 1143 | C-O | v (carboxilo) |
| 1051 | C-O | v (alcohol) |
| 1027 | C-O | v (alcohol) |

6.B- CINÉTICAS DIFUSIONALES

6.B.1- Cinéticas de absorción de agua para películas con aditivos antioxidantes

La Fig 6.B.1 muestra la curva de absorción de agua a un tiempo t sobre la absorción en el equilibrio (W_t/W_e) en función del tiempo (seg); para cada curva experimental se muestra el ajuste teórico. En la Tabla 6.B.1 se presentan los valores de K y n obtenidos y el coeficiente de correlación (r^2).

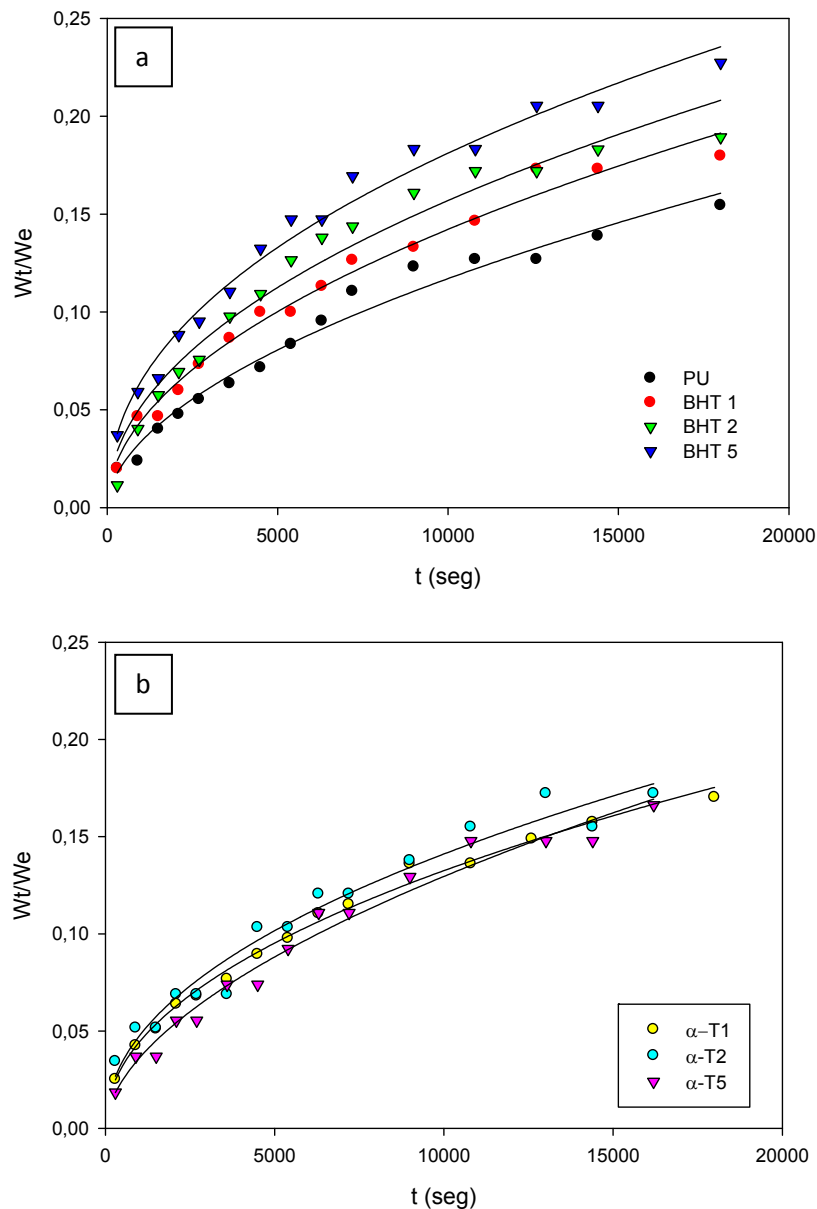


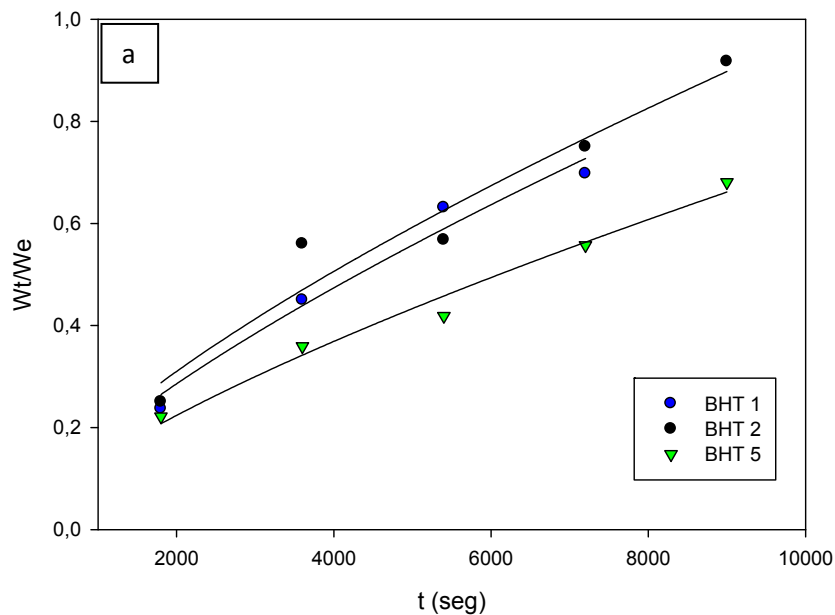
Fig. 6.B.1- Cinética de absorción de agua y ajuste teórico de películas con aditivos antioxidantes. a) PU y BHT, b) α -tocoferol

Tabla 6.B.1- Parámetros cinéticos para de absorción de agua de películas control (PU) y aditivadas con antioxidantes.

| | K (x 10³) | n | r² |
|--------------|-----------------------------|-------------|----------------------|
| PU | 0,8 ± 0,2 | 0,54 ± 0,03 | 0,978 |
| BHT 1 | 1,3 ± 0,3 | 0,50 ± 0,02 | 0,985 |
| BHT 2 | 1,8 ± 0,5 | 0,48 ± 0,03 | 0,966 |
| BHT 5 | 2,9 ± 0,5 | 0,44 ± 0,02 | 0,984 |
| α -T1 | 0,8 ± 0,2 | 0,55± 0,03 | 0,978 |
| α -T2 | 1,6 ± 0,2 | 0,48 ± 0,02 | 0,993 |
| α -T5 | 1,8 ± 0,3 | 0,47 ± 0,03 | 0,965 |

6.B.2- Cinética de liberación de aditivos antioxidantes

La Fig 6.B.2 muestra la liberación de aditivo a tiempo t sobre la liberación final (Wt/We) en función del tiempo (seg); para cada curva experimental se muestra el ajuste teórico. En la Tabla 6.B.2 se presentan los valores de K y n obtenidos y el coeficiente de correlación (r²).



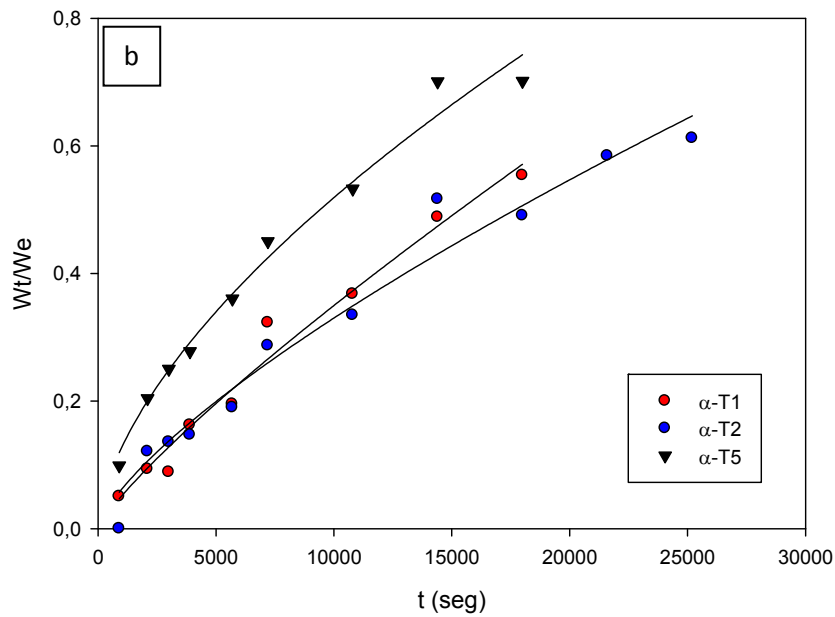


Fig. 6.B.2- Cinética de liberación de antioxidantes y ajuste teórico.
a) BHT, b) α -tocoferol

Tabla 6.B.2- Parámetros cinéticos de liberación de antioxidantes.

| | K (x 10³) | n | r² |
|--------------|-----------------------------|-------------|----------------------|
| BHT 1 | 1,1 ± 0,9 | 0,73 ± 0,10 | 0,985 |
| BHT 2 | 1,4 ± 0,9 | 0,70 ± 0,11 | 0,966 |
| BHT 5 | 0,9 ± 0,5 | 0,72 ± 0,07 | 0,984 |
| α -T1 | 0,16 ± 0,09 | 0,83 ± 0,06 | 0,978 |
| α -T2 | 0,4 ± 0,24 | 0,73 ± 0,07 | 0,967 |
| α -T5 | 1,8 ± 0,6 | 0,61 ± 0,03 | 0,983 |

6.B.3- Cinéticas de absorción de agua para películas con aditivos antimicrobianos

La Fig 6.B.3 muestra la curva de absorción de agua a un tiempo t sobre la absorción en el equilibrio (Wt/We) en función del tiempo (seg); para cada curva experimental se muestra el ajuste teórico. En la Tabla 6.B.3 se presentan los valores de K y n obtenidos y el coeficiente de correlación (r²).

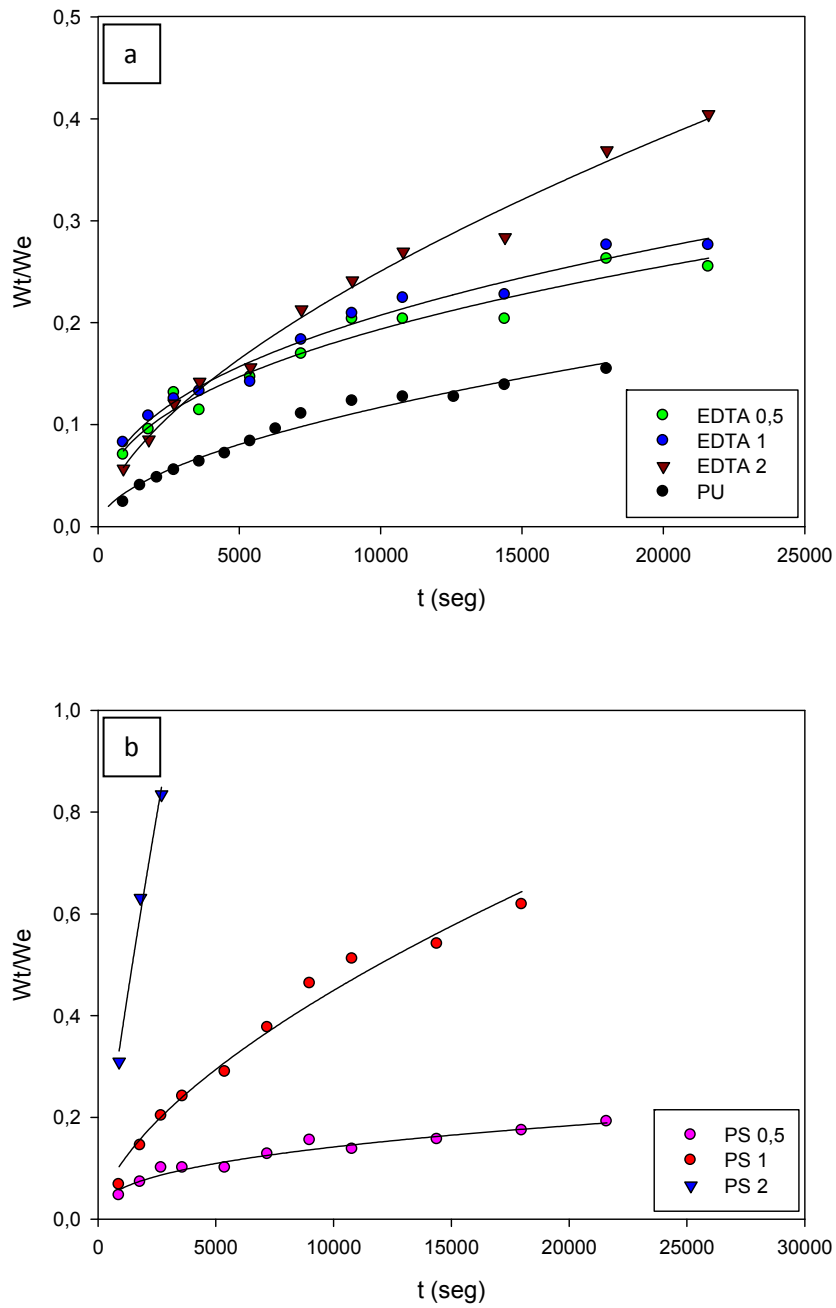


Fig. 6.B.3- Cinética de absorción de agua y ajuste teórico de películas con aditivos antimicrobianos. a) PU y EDTA, b) PS

Tabla 6.B.3- Parámetros cinéticos para de absorción de agua de películas control (PU) y aditivadas con antioxidantes.

| | K (x 10³) | n | r² |
|---------|-----------------------------|-------------|----------------------|
| PU | 0,8 ± 0,2 | 0,54 ± 0,03 | 0,978 |
| EDTA 05 | 4,9 ± 1,5 | 0,45 ± 0,02 | 0,958 |
| EDTA 1 | 5,1 ± 1,1 | 0,46 ± 0,03 | 0,976 |
| EDTA 2 | 0,9 ± 0,1 | 0,61 ± 0,02 | 0,988 |
| PS 05 | 4,5 ± 1,3 | 0,46 ± 0,05 | 0,951 |
| PS 1 | 1,6 ± 0,6 | 0,77 ± 0,04 | 0,979 |
| PS 2 | 0,6 ± 0,3 | 0,91 ± 0,09 | 0,988 |

7-LISTADO DE FIGURAS Y TABLAS

7.I- Figuras

- Fig. 1.I.1.1- Usos de materiales plásticos por segmento (año 2007)
- Fig. 1.I.1.2- Consumo de materiales plásticos por habitante (Kg/hab. año) en Argentina.
- Fig. 1.III.3.1- Representación esquemática de la síntesis de un poliuretano.
- Fig. 1.III.3.2- Representación esquemática de la síntesis de un poliuretano y de un poli(uretano-urea).
- Fig. 1.IV.1.1.1- Estructura química de BHT
- Fig. 1.IV.1.1.2- Resonancia del radical fenóxido
- Fig. 1.IV.1.2.1- Estructura química del α -tocoferol
- Fig. 1.IV.2.1.1- Estructura química de PS
- Fig. 1.IV.2.2.1- Estructura química de la sal disódica del EDTA
- Fig. 2.II.1.1.1.- Reactor utilizado para la síntesis del poliuretano
- Fig. 2.II.1.6.1- Síntesis esquemática de una dispersión acuosa de poliuretano polimerizado
- Fig. 2.III.6.1- Foto del anillo del LNLS
- Figura II.3.6.1.1- Imagen de la línea D02A-SAXS2 del LNLS
- Fig. 2.III.8.1- Celda utilizada en los ensayos de permeabilidad al CO₂
- Fig. 2.III.9.1- Celda utilizada en los ensayos de permeabilidad al vapor de agua
- Fig. 2.III.11.1- Esquema de las fuerzas interfaciales en el caso de un líquido sobre un sólido.
- Fig. 2.III.12.1.1- Soporte y recipiente utilizados para los ensayos de migración global
- Fig. 3.I.1.1- Productos poliuretánicos obtenidos: a) Dispersión poliuretánica, b) Película poliuretánica (PU)
- Fig. 3.I.2.1.1- Espectro UV-visible de la película poliuretánica (PU)
- Fig. 3.I.2.3.1- Espectro FT-IR de la película poliuretánica (PU)
- Fig. 3.I.2.4.1- Termograma DSC de la película PU
- Fig. 3.I.2.5.1- Espectro SAXS de la película PU
- Fig. 3.I.3.1.1- Resultados del ensayo de Migración Global efectuado sobre películas de PU con distintos simulantes
- Fig. 3.I.3.1.2. Espectros FT-IR de PU y de los residuos provenientes de la migración
- Fig. 3.I.3.2.3- Isómeros del IPDI
- Fig. 3.II.1.1- Imagen macroscópica de las películas aditivadas con α -tocoferol
- Fig. 3.II.2.1.1- Imagen SEM de películas con α -tocoferol. a) α -T1, b) α -T2, c) α -T5
- Fig. 3.II.2.2.1- Espectro UV-vis de las películas PU y aditivadas con BHT.
- Fig. 3.II.2.2.2- Espectro UV-vis de las películas PU y aditivadas con α -tocoferol
- Fig. 3.II.2.3.1.1- Espectro FT-IR de las películas PU y aditivadas con BHT
- Fig. 3.II.2.3.1.2- Espectro FT-IR de las películas PU y aditivadas con BHT. Zona 3800 – 3100 cm⁻¹
- Fig. 3.II.2.3.1.3- Espectro FT-IR de las películas PU y aditivadas con BHT. Zona 1800 – 1600 cm⁻¹
- Fig. 3.II.2.3.1.4- Espectro FT-IR de las películas PU y aditivadas con α -tocoferol
- Fig. 3.II.2.3.2.1- Espectros FT-IR/ATR del α -tocoferol, PU y de las dos caras del film α -T5
- Fig. 3.II.2.4- Espectros SAXS de películas PU y antioxidantes a) BHT, b) α -T.

- Figura 3.II.2.5.1- Termograma DSC de las películas PU y α -T
- Figura 3.II.2.5.1- Termograma DSC de las películas PU y BHT
- Fig. 3.II.2.6.1- Elongación máxima obtenida para películas con aditivos antioxidantes
- Fig. 3.II.2.6.2- Tensión en el punto de ruptura obtenido para películas con aditivos antioxidantes
- Fig. 3.II.2.6.3- Módulo elástico obtenido para películas con aditivos antioxidantes
- Fig. 3.II.2.7.1- Valores de permeabilidad al CO₂ para películas PU y aditivadas con 1% de antioxidantes
- Fig. 3.II.2.8.1- Valores de permeabilidad al vapor de agua para películas con aditivos antioxidantes
- Fig 3.II.2.9.1- Cinética de absorción de agua para películas con aditivos antioxidantes, a) BHT, b) α -T
- Fig 3.II.2.10.1- Valores de Angulo de Contacto (θ_{app}) para películas con aditivos antioxidantes
- Fig 3.III.2.2.1- Espectro UV-vis de las películas con sorbato de potasio.
- Fig 3.III.2.3.2- Espectro FT-IR de películas con PS (3700-3100 cm⁻¹)
- Fig. 3.III.2.3.3- Espectro FT-IR de películas con PS (1800-1600 cm⁻¹)
- Fig. 3.III.2.3.4- Espectro FT-IR de películas con PS (1200-1000 cm⁻¹)
- Fig. 3.III.2.3.5- Espectro FT-IR de películas con EDTA (1200-1000 cm⁻¹)
- Fig. 3.III.2.4.1- Termograma DSC de películas PU y aditivadas con PS
- Fig. 3.III.2.4.1- Termograma DSC de películas PU y aditivadas con EDTA
- Fig 3.III.2.5.1- Espectro SAXS de películas PU y antimicrobianas a) PS, b) EDTA
- Fig. 3.III.2.7.1- Valores de permeabilidad al vapor de agua para películas antimicrobianas
- Fig. 3.III.2.8.1- Absorción de agua en función del tiempo para películas PU y aditivadas con PS
- Fig. 3.III.2.8.2- Absorción de agua en función del tiempo para películas PU y aditivadas con PS
- Fig 3.III.2.9.1- Angulo de contacto para películas antimicrobianas
- Fig 3.IV.1.1.1- Curva de liberación de aditivos antioxidantes
- Fig. 3.IV.1.2.1 . Espectro FT-IR/ATR del aceite de soja comestible
- Fig. 3.IV.1.2.2. Evolución de la banda atribuida a grupos hidroperóxidos. a) aceite control, b) aceite control a tiempo cero y aceite + films antioxidantes a 28 y 58 días de ensayo.
- Fig. 3.IV.1.2.3 Evolución de la absorbancia de la banda a 3009 cm⁻¹, atribuida a dobles enlaces *cis*
- Fig. 3.IV.1.2.4- Evolución de las bandas asignadas a dobles enlaces conjugados en muestras control (a) y con películas BHT 2 (b) y α -T2 (c)
- Fig. 3.IV.1.2.5-: Evolución de la frecuencia de la banda del éster glicérico durante el ensayo
- Fig 3.IV.1.2.5- Imagen de los frascos conteniendo el aceite de soja original y luego del ensayo a 60 °C durante 80 días.
- Fig. 3.IV.1.2.5- Espectros UV de las películas con antioxidantes obtenidos durante el ensayo de oxidación acelerada. a) BHT 2, b) α -T2

Fig 3.V.1.1- Curva de liberación del sorbato de potasio

Fig. 3.V.2.1– Evaluación antimicrobiana de las películas aditivadas con sorbato de potasio frente a *A. niger*. a) Película de PU, b) PS 05, c) PS 1, d) PS 2

Fig 6.A.1- Espectro FT-IR de PPG1000

Fig. 6.A.2- Termograma DSC del PPG1000

Fig. 6.A.3- Espectro FT-IR de HEMA

Fig. 6.A.4- Espectro FT-IR de DMPA

Fig. 6.B.1- Cinética de absorción de agua y ajuste teórico de películas con aditivos antioxidantes. a) PU y BHT, b) α -tocoferol

Fig. 6.B.2- Cinética de liberación de antioxidantes y ajuste teórico. a)BHT, b) α -tocoferol

Fig. 6.B.3- Cinética de absorción de agua y ajuste teórico de películas con aditivos antimicrobianos. a) PU y EDTA, b) PS

7.II- Listado de Tablas

Tabla 1.II.6.2.1 Diferentes estudios de envases antimicrobianos (Adaptado de Brody et al, 2001)

Tabla 1.V.5.2.1.1- Simulantes a utilizar para los diferentes tipos de alimentos

Tabla 2.II.1.1.1- Parámetros característicos del sistema PU empleado

Tabla 2.III.12.1.1- Condiciones empleadas para los diferentes simulantes en los ensayos de migración global

Tabla 3.I.2.3.1- Asignaciones de las principales bandas observadas en el espectro FTIR de PU

Tabla 3.I.2.6- Comparación de las propiedades mecánicas de PU con las de otros polímeros

Tabla 3.I.3.1.1. Asignaciones de las principales bandas observadas en el espectro FTIR de los residuos de migración

Tabla 3.II.2.5.1- Temperaturas a las cuales se registran los eventos térmicos encontrados en las películas antioxidantes

Tabla 3.II.2.7.1- Valores de permeabilidad al CO₂ para diferentes polímeros

Tabla 3.II.2.9.1- Coeficiente de difusión D y valor n del mecanismo de liberación de antioxidantes

Tabla 3.III.2.4.1- Datos DSC para películas PU y antimicrobianas

Tabla 3.III.2.6.1. Propiedades mecánicas de películas antimicrobianas

Tabla. 3.IV.1.1- Valores de D y n para ensayos de liberación de antioxidantes

Tabla 3.IV.1.2.1- Asignación de las principales bandas del espectro infrarrojo del aceite de soja

Tabla 3.V.2.1- Diámetro promedio (cm) del crecimiento fúngico en los ensayos con películas antimicrobianas

Tabla 6.A.1- Principales bandas de absorción en la región infrarroja de PPG1000

Tabla 6.A.2- Principales bandas de absorción en la región infrarroja de HEMA

Tabla 6.A.3- Principales bandas de absorción en la región infrarroja de DMPA

Tabla 6.B.1- Parámetros cinéticos para de absorción de agua de películas control (PU) y aditivadas con antioxidantes

Tabla 6.B.2- Parámetros cinéticos de liberación de antioxidantes

Tabla 6.B.3- Parámetros cinéticos para de absorción de agua de películas control (PU) y aditivadas con antioxidantes

8-REFERENCIAS

8- REFERENCIAS

- Abbott J., Waite R. y Hearne J. (1961). *Journal of Dairy Research*. 28, 285-292.
- Abeles F., Morgan P. y Saltveit M. (1992). *Ethylene in plant biology*, San Diego, Academic Press Inc.
- Ahvenainen R. (2003). *Novel food packaging techniques*, CRC press, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, Inglaterra.
- Amalvy J. (2002). A kinetic study in emulsion polymerization of polyurethane-acrylate hybrids. *Pigment & Resin Technology*, 31, 5, 275 – 283.
- An D., Kim Y., Lee S., Paik H. y Lee D. (2000). Antimicrobial low density polyethylene film coated with bacteriocins in binder medium. *Food Science and Biotechnology*, 9 (1), 14-20.
- Anbinder P.S., Peruzzo P., Pardini O. y Amalvy J. (2009). Thermal properties studies in acrylic/polyurethane hybrids. *Acta de Congreso ARCHIPOL 2009*, Los Cocos, Córdoba.
- Appendini P. y Hotchkiss J. (2001). Surface modification of poly-styrene by the attachment of an antimicrobial peptide. *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 609-616.
- Appendini P. y Hotchkiss J. (2002). Review of antimicrobial food packaging. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 3, 113-126.
- ASM International (2003). *Characterization and failure analysis of plastics*. Collection of articles from ASM International handbooks, 1. *Plastics – Fracture*. I. Materials Park, OH 44073-002. EEUU.
- ASTM (2005). *Standard test methods for water vapor transmission of materials (E96-95)*. American Society for Testing and Materials. EEUU.
- Benigni R y Passerini L (2002). Carcinogenicity of the aromatic amines: from structure-activity relationships to mechanisms of action and risk assessment. *Mutat Res*, 511:191–206.
- BIOKA, Información técnica (1999). *Bioka oxygen absorber*, Bioka Oy, Finland.
- Breese K., Lamèthe J., DeArmitt C. (2000). Improving synthetic hindered phenol antioxidants: learning from vitamin E. *Polymer Degradation and Stability*, 70 (1), 89-96.
- Briston J. y Katan L. (1974). *Plastics in contact with food*. Food Trade Press. Londres, Inglaterra.

- Brody A., Strupinsky E. y Kline L. (2001). Active packaging for food applications. Technomic publishing company, Pennsylvania, EEUU.
- Brydson J. (1995). Plastic Materials. Butterworth-Heinemann. Oxford, Inglaterra.
- Cámara Argentina de la Industria Plástica (CAIP, www.caip.org.ar)
- Catalá R. y Gavara R. (2002). Migración de Componentes y Residuos de Envases en Contacto con Alimentos. Ed. Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos, CSIC, Valencia.
- Choi J., Choi W., Cha D., Chinnan M., Park H., Lee D. y Park J. (2005). Diffusivity of potassium sorbate in k-carrageenan based antimicrobial film; Lebensmittel Wiss und Technologie, 38, 417-423.
- Choi T., Weksler J., Padsalgikar A. y Runt J. (2009). Influence of soft segment composition on phase-separated microstructure of polydimethylsiloxane-based segmented polyurethane copolymers. Polymer, 50 (10), 2320-2327.
- Código Alimentario Argentino (2007), Capítulo IV. Disponible on-line www.anmat.gov.ar
- Coleman M., Skrovanek D., Hu J. y Painter P. (1988). Hydrogen bonding in polymer blends. 1. FTIR studies of urethane-ether blends. Macromolecules, 21 (1), 59–65.
- Coles R., McDowell D. y Kirwan M. (2003). Food Packaging Technology, Blackwell Publishing Ltd, Oxford, GB.
- Conte A., Buonocore G., Sinigaglia M. y Del Nobile M. (2007). Development of immobilized lysozyme based active film. Journal of Food Engineering, 78, 741–745.
- Cooksey K. (2000). Utilization of antimicrobial packaging films for inhibition of selected microorganisms. Ed. Risch, S. Food Packaging: Testing Methods and Applications. ACS. Washington D.C. pag. 17-25
- Crank J. (1975). The mathematics of diffusion, Oxford University Press, EE.UU.
- Crosby N. (1981). Food packaging materials: aspects of analysis and migration of contaminants. Applied Science Ed., EEUU.
- Cruz-Hernández M., Augur C., Rodríguez R., Contreras-Esquivel J. y Aguilar C. (2006). Evaluation of Culture Conditions for Tannase Production by *Aspergillus niger* GH1. Food Technology and Biotechnology 44 (4), 541 – 544.
- Díez-Peña E., Quijada-Garrido I. y Barrales-Rienda J. (2002). On the water swelling behaviour of poly(N-isopropylacrylamide) [P(N-iPAAM)], poly(methacrylic acid) [P(MAA)],

their random copolymers and sequential interpenetrating polymer networks (IPNs); *Polymer*, 43, 4341-4348.

Díez-Peña E., Quijada-Garrido I. y Barrales-Rienda J. (2003). Analysis of the swelling dynamics of cross-linked P(N-iPAAM-co-MAA) copolymers and their homopolymers under acidic medium. A Kinetics interpretation of the overshooting effect; *Macromolecules*, 36, 2475-2483.

Driffield M., Bradley E. y Castle L. (2007). A method of test for residual isophorone diisocyanate trimer in new polyester-polyurethane coatings on light metal packaging using liquid chromatography with tandem mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, 1141, 61–66.

EN Standard, Materials and Articles in Contact with Foodstuffs, Plastics Substances Subject to Limitation, Determination of Isoocyanates in Plastic. EN13130-8, 2004. ISBN 0580439690

Fernández M. (2000). Envasado activo de los alimentos. *Food Science and Technology International*, 6 (2), 97-108.

Ferrero C., Muñoz-Ruiz A. y Jiménez-Castellano M. (2000). Fronts movements as a useful tool for hydrophilic matrix release mechanism elucidation. *Int. J. Pharm.* 202, 21–28.

Finnigan B., Martin D., Halley P., Truss R. y Campbell K. (2004). Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates. *Polymer*, 45 (7), 2249-2260.

Floros J., Dock L., y Han J. (1997). Active packaging technologies and applications. *Food Cosmetics and Drug Packaging*, 20, 10–17.

García M., Martino M. y Zaritzky N. (2001). Composite starch-based coatings applied to strawberries (*Fragaria × ananassa*). *Nahrung/Food* , 45, 4, 267-272.

García M., Martino M. y Zaritzky N. (2000). Lipid Addition to Improve Barrier Properties of Edible Starch-based Films and Coatings. *Journal of Food Science*, 65, 6,941–944.

Garrett J., Xu R., Cho J. y Runt J. (2003). Phase separation of diamine chain-extended poly(urethane) copolymers: FTIR spectroscopy and phase transitions. *Polymer*, 44 (9) 2711-2719.

Ghosh K., Srivatsava A., Nirmala N. y Sharma T. (1977). Development and application of fungistatic wrappers in food preservation. Part II. Wrappers made by coating process. *Journal of Food Science and Technology*. 14 (6), 261-264.

Greenfield P. y Laurence R. (1975). Characterization of glucose oxidase and catalase on inorganic supports, *Journal of food science*, 40, 906–910.

Gregory B. (2009). *Polyethylene Film Extrusion: A Process Manual*. Trafford Publishing, EEUU.

Guillén M. y Cabo N. (1999). Usefulness of the Frequency Data of the Fourier Transform Infrared Spectra To Evaluate the Degree of Oxidation of Edible Oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47 (2), 709–719.

Guillén M. y Cabo N. (2000). Some of the most significant changes in the Fourier transform infrared spectra of edible oils under oxidative conditions. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 80 (14), 2028–2036.

Guillén M. y Cabo N. (2002). Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils; *Food Chemistry*, 77, 503-510.

Hagelstein A., Hoover D., Paik J. y Kelley M. (1995). Potential of antimicrobial nylon as a food package. *Conference- Proceedings. IFT Annual Meeting - 1995*.

Han J. (2005). *Innovations in Food Packaging*, Elsevier Science & Technology Books.

Harper C. (2002). *Handbook of plastics, elastomers & composites*, 4th Edition. Mc Graw-Hill Handbooks, EEUU.

Helmroth E., Rijk R., Dekker M. y Jongen W. (2002). Predictive modeling of migration from packaging materials into food products for regulatory purposes. *Trends in Food Science & Technology*, 13, 102-109.

Hesketh T., Van Bogart J., Cooper S. (1980). Differential scanning calorimetry analysis of morphological changes in segmented elastomers. *Polymer Engineering and Science*, 20 (3), 190-197.

Hopkins W. (1995). *Introduction to plant physiology*, New York, John Wiley and Sons.

Huang C y Weng Y. (1998). Inhibition of lipid oxidation in fish muscle by antioxidant incorporated polyethylene film. *Journal of Food Processing and Preservation*, 22, 199-209.

Jiang C., Driffield M., Bradley E., Oldring P., Cooke P., Castle L. y Guthrie J. (2009). Studies of the aging effect on the level of isocyanate residues in polyester-based can coating systems. *Journal of Coating Technology Research*, 6 (4) 437–444.

Jin J., Song M. y Yao K. (2006). A MTDSC analysis of phase transition in polyurethane–organoclay nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 447, 202–208.

- Jongjareonrak A., Benjakul S., Visessanguan W. y Tanaka M. (2008). Antioxidative activity and properties of fish skin gelatin films incorporated with BHT and α -tocopherol. *Food Hydrocolloids*, 22 (3) 449-458.
- Katan L. (1996). *Migration from food contact materials*. Blackie Academic & Professional. Londres, GB.
- King J. (1955). *Food Manufacture*, **30**, 441.
- Koberstein J. y Galambos A. (1992). Multiple melting in segmented polyurethane block copolymers. *Macromolecules*; 25: 5618-5624.
- Koutsky J., Hien N. y Cooper S. (1970). Some results on electron microscope investigations of polyether-urethane and polyester-urethane block copolymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 8 (5), 353–359.
- Labuza T. (1987). Oxygen scavenger sachets. *Food research*, 32, 276–7.
- Labuza T. y Breene W. (1989). Applications of ‘active packaging’ for improvement of shelf-life and nutritional quality of fresh and extended shelf-life foods, *Journal of food processing and preservation*, 13, 1–69.
- Laua O. y Wong S. (2000). Contamination in food from packaging material, *Journal of Chromatography A*, 882, 255–270
- Lee C., An D., Lee S., Park H., Lee D. (2004). A coating for use as an antimicrobial and antioxidative packaging material incorporating nisin and α -tocopherol; *Journal of Food Engineering*, 62, 323-329.
- Lee W. y Chen Y. (2001). Synthesis and swelling properties of 2-hydroxyethyl methacrylate-co-1-vinyl-3-(3-sulfopropyl)imidazolium betaine hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 2888-2900.
- Lee H. y Hsu S. (1989). An Analysis of Phase Separation Kinetics of Model Polyurethanes, *Macromolecules*, 22, 1100-1105.
- Lee W. y Shieh C. (1999). pH-thermoreversible hydrogels. II. Synthesis and swelling behaviors of N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid-co-sodium acrylate hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 73, 1955–1967.
- Leung L. y Koberstein J. (1985). Small-angle scattering analysis of hard-microdomain structure and microphase mixing in polyurethane elastomers. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 23 (9) 1883–1913.

- List G. y Erickson D. (1985). In T. H. Applewhite (Ed.). *Baily`s industrial oil and fat products* ((4th ed.)Vol. III, pp. 275–277). New York: Wiley.
- Lopez Rubio A., Lagarón J. y Ocio M. (2009). Active polymer packaging of non-meat food products; en *Smart packaging technologies for fast moving consumer goods*. Ed. Kerry y Butler. Wiley & Sons Ltd. Inglaterra.
- McHugh T., Avena-Bustillos R., Krochta J. (1993). Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. *Journal of Food Science*, 58 (4), 899-903.
- Meincken M., Klash A., Seboa S. y Sanderson R. (2006). Influence of the viscosity and the substrate on the surface hydrophobicity of polyurethane coatings. *Applied Surface Science*, 253, 805–809.
- Miltz J., Hoojjat P., Ham J., Giacin J., Harte B. y Gray I. (1988). “Food Packaging Interactions.” Ed Hotchkiss, J. *American Chemical Society Symposium Series*, 365:33.
- Mitsui Chemicals America Inc., www.mitsuichemicals.com
- Munday D. y Cox P. (2000). Compressed xanthan and karaya gum matrices hydration, erosion and drug release mechanisms. *Int. J. Pharm.* 203, 179–192.
- Musselman S., Santosusso T., Barnes J. y Sperling L. (1999). Domain Structure and Interphase Dimensions in Poly(Urethaneurea) Elastomers Using DSC and SAXS. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 37 (18), 2586–2600.
- Nerín C. (2002). Migración en poliolefinas, en Catalá, R. y Gavara, R. (2002). *Migración de Componentes y Residuos de Envases en Contacto con Alimentos*. Ed. Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos, CSIC, Valencia.
- Nerín C., Tovar L y Salafranca J. (2008). Behaviour of a new antioxidant active film versus oxidizable model compounds. *Journal of Food Engineering*, 84, 313–320.
- Ning L., De-Ning W. y Sheng-Kang Y. (1997). Hydrogen-Bonding Properties of Segmented Polyether Poly(urethane urea) Copolymer. *Macromolecules*, 1997, 30 (15), 4405–4409.
- Padgett T., Han I. y Dawson P. (1998). Incorporation of food-grade antimicrobial compounds into biodegradable packaging films; *Journal of Food Protection*, 61 (10), pag. 1330-1335.
- Pardini S. (1987). Method for imparting antimicrobial activity from acrylics. US Patent: 4, 708, 870.
- Pardini O. y Amalvy J. (2008). FTIR, ¹H-NMR spectra and thermal characterization of water-based polyurethane/acrylic hybrids. *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 2, 1207–1214.

- Park H., Weller C., Vergano P. y Testin R. (1993). Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible materials. *Journal of Food Science*, 58 (6), 1361-1370.
- Peppas N. y Urdahl K. (1988). Anomalous penetrant transport in glassy polymers—VIII. Solvent-induced cracking in polystyrene. *European Polymer Journal*, 24, 13–20.
- Peruzzo P. (2010). Síntesis, caracterización y aplicaciones de híbridos acrílico-poliuretánicos y nanocompuestos poliméricos coloidales. Tesis Doctoral. UNLP.
- Peruzzo P., Anbinder P., Pardini O., Costa C., Leite C., Galembeck F. y Amalvy J. (2010). Polyurethane/acrylate hybrids: effects of acrylic content and thermal treatment on polymer properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 116, 5, 2694-2705.
- Ranga Rao K., Devi P. y Buri P. (1988). Cellulose matrices for zero-order release of soluble drugs. *Drug. Dev. Ind. Pharm.* 14, 2299–2320.
- Ritger P. y Peppas N. (1987a). A simple equation for description of solute release. I. Fickian and non-Fickian release from non-swellable devices in the form of slabs. Spheres, cylinders or discs. *Journal of Controlled Release*, 5, 23–36.
- Ritger P. y Peppas N. (1987b). A simple equation for description of solute release. II. Fickian and anomalous release from swellable devices. *Journal of Controlled Release*, 5, 37–42.
- Robertson G. (2006). *Food Packaging. Principles and Practice*, 2nd Edition. Ed. Marcel Dekker, New York, EE.UU.
- Rooney M. (1995). Active packaging in polymer films. Ed. Rooney M., *Active food packaging*, Blackie Academic and Professional, Londres, 74– 110.
- Salveit M. (1999). Effect of ethylene on quality of fresh fruits and vegetables. *Postharvest biology and technology*, 15, 279–92.
- Selke S. (1997). *Understanding plastics packaging technology*. Carl Hanser Verlag, Alemania.
- Seymour R y Cooper L. (1973). Thermal Analysis of Polyurethane Block Polymers. *Macromolecules*, 6 (1), 48–53.
- Sherazi S., Kandhro A., Mahesar S., Bhangar M., Younis Talpur M. y Arain S. (2009). Application of transmission FT-IR spectroscopy for the trans fat determination in the industrially processed edible oils. *Food Chemistry*, 114, 323–327.
- Shibatani K., Lyman D., Shieh D. y Knutson K. (1977). Polyurethanes. IV. Effect of Poly(propylene Glycol) tacticity on the properties of block Copolyether-urethanes. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 15, 1655-1666

- Shieh L. y Peppas N. (1991). Solute and penetrant diffusion in swellable polymers. XI. The dynamic swelling behavior of hydrophilic copolymers containing multiethylene glycol dimethacrylates. *Journal of Applied Polymer Science*, 42, 1579–1987.
- Siepmann J., Lecomte F. y Bodmeier R. (1999). Diffusion controlled drug delivery systems: calculation of the required composition to achieve desired release profiles. *Journal of Controlled Release*, 60, 379–389.
- Smith J., Hoshino J. y Abe Y. (1995). Interactive packaging involving sachet technology. en M. L. Rooney, *Active Food Packaging*. Glasgow, UK: Blackie Academic and Professional.
- Smith M. y Peppas N. (1985). Effect of the degree of crosslinking on penetrant transport in polystyrene. *Polymer*, 26, 569–574.
- Soares N. y Hotchkiss J. (1998). Bitterness reduction in grapefruit juice through active packaging. *Packaging Technology Science*, 11, 9-18
- Soto-Cantú C., Graciano-Verdugo A., Peralta E., Islas-Rubio A., González-Córdova A., González-León A. y Soto-Valdez H. (2008). Release of Butylated Hydroxytoluene from an Active Film Packaging to Asadero Cheese and Its Effect on Oxidation and Odor Stability. *Journal of Dairy Science*, 91, 11–19.
- Teo L., Chen C. y Kuo J. (1997). Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study on Effects of Temperature on Hydrogen Bonding in Amine-Containing Polyurethanes and Poly(urethane–urea)s. *Macromolecules*, 30 (6), 1793–1799.
- Torres J., Motoki M. y Karel M. (1985). Microbial stabilization of intermediate moisture food surfaces. I. Control of surface preservative concentration. *Journal of Food Processing and Preservation* 9. 75–92.
- Tremblay P., Lesaje J., Ostiguy C. y Van Tra H. (2003). Investigation of the competitive rate of derivatization of several secondary amines with phenylisocyanate (PHI), hexamethylene-1,6-diisocyanate (HDI), 4,4'-methylenebis (phenyl isocyanate) (MDI) and toluene diisocyanate (TDI) in liquid medium, *Analyst*, 108, 142-149.
- Urdahl K. y Peppas N. (1987). Anomalous penetrant transport in glassy polymers V. Cyclohexane transport in polystyrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 33, 2669–2687.
- Valencia J. y Piérola I. (2002). Swelling kinetics of poly(N-vinylimidazole-co-sodium styrenesulfonate) hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 83 (1), 191-200.
- Van de Voort F., Sedman J. y Ismail A. (1993). A rapid FTIR quality control method for determining fat and moisture in high-fat products. *Food Chemistry*, 48, 213–221.

- van der Wel G. y Adan O. (1999). Moisture in organic coatings - a review. *Progress in Organic Coatings*, 37, 1-14.
- Varron C., Charrière-Peroud E., Ardaud P., Bernard J., Cowley M., Jeanette T., Maxted J., Rayner G., Storer B., Shields A., Thomas P. y Wheat N. (1998). Volume III. Polyurethanes. Waterborne & solvent based surface coating resins and their applications. Ed: Paul Thomas. John Wiley & Sons Ltd and Sita Technology Limited. Londres, Inglaterra.
- Vermeiren L., Devlieghere F., van Beest M., de Kruijf N. y Debevere J. (1999). Developments in the active packaging of foods; *Trends in Food Science & Technology*, 10, 77- 86.
- Vlachos N., Skopelitis Y., Psaroudaki M., Konstantinidou V., Chatzilazarou A. y Tegou E. (2006). Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils *Analytica Chimica Acta* 573–574, 459–465.
- Walker C. y Peppas N. (1990). Solute and penetrant diffusion in swellable polymers. X. Swelling of multiethylene glycol dimethacrylate copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 39, 2043-2054.
- Wang C. y Cooper S. (1983). Morphology and properties of segmented polyether polyurethaneureas. *Macromolecules*, 16 (5), 775-786.
- Weng Y., Chen M., y Chen W. (1999). Antimicrobial food packaging materials from polyethylene-co-methacrylic acid. *Lebensmittel Wiss und Technologie*, 32 (4), 191-195.
- Xu K., Wang J., Chen Q., Yue Y., Zhang W. y Wang P. (2008). Spontaneous volume transition of polyampholyte nanocomposite hydrogels based on pure electrostatic interaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 321, 272-278.
- Yin Y., Ji X., Dong H., Ying Y. y Zheng H. (2008) Study of the swelling dynamics with overshooting effect of hydrogels based on sodium alginate-g-acrylic acid; *Carbohydrate Polymers*, 71, 682-689.
- Yin Y., Yang Y., y Xu H. (2002). Swelling behavior of hydrogels for colon-site drug delivery. *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 2835–2842.
- Zagory D. (1995). Ethylene-removing packaging, in Rooney M L, *Active food packaging*, London, Blackie Academic and Professional, 38–54.