



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTTLÁN

RECUBRIMIENTO DE ENVASES DE POLIESTIRENO
EXPANDIDO CON NANOPARTÍCULAS LIPÍDICAS
SÓLIDAS PARA GENERAR ENVASES ACTIVOS.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA EN ALIMENTOS
P R E S E N T A:
ELISA CASTILLO VALLE

ASESORES: I.A. ALFREDO ÁLVAREZ CÁRDENAS
M. C. MARIA DE LA LUZ ZAMBRANO ZARAGOZA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



DEPARTAMENTO DE

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis :

Recubrimiento de envases de poliestireno expandido con nanopartículas lipídicas sólidas para generar envases activos.

que presenta la pasante: Elisa Castillo Valle
con número de cuenta: 302214213 para obtener el título de :
Ingeniera en Alimentos

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 16 de Marzo de 2010.

PRESIDENTE IA. Alfredo Alvarez Cárdenas

VOCAL Dra. María Elena Vargas Ugalde

SECRETARIO IQ. Oscar Germán Ibarra

PRIMER SUPLENTE MC. María Guadalupe Amaya León

SEGUNDO SUPLENTE MC. Julieta González Sánchez

AGRADECIMIENTOS

Gracias a mis padres Ignacio y Felipa por haberme dado la vida, por confiar en mí y por apoyarme incondicionalmente en mi formación como persona y profesionista. La culminación de este trabajo representa el fruto de su esfuerzo, dedicación y sacrificios. ¡Gracias, los amo!

Gracias a mis hermanos Aurora y Alex y a toda mi familia quienes han sido y seguirán siendo una pieza importante en mi vida.

Gracias a mis amigos y compañeros que me apoyaron a lo largo de la carrera y que durante mi paso por la FESC compartieron parte de su vida conmigo.

Gracias al Profesor Alfredo Álvarez y a la Profesora Luz Zambrano por su apoyo y dedicación en el desarrollo de este proyecto; agradezco especialmente el apoyo y orientación brindados por el Dr. David Quintanar y la ayuda del técnico Rodolfo Robles en la toma de microscopias electrónicas.

Gracias a la UNAM, por permitirme ser parte de ella y a todos los profesores de esta gran institución que fueron pieza importante en mi formación como profesionista, gracias por compartir sus conocimientos, experiencias y principios. Gracias a los sinodales por dedicar parte de su tiempo a la revisión de este trabajo.

Gracias a Dios por otorgarme la fortaleza necesaria y su guía en la culminación de esta etapa. Te agradezco haber puesto en mi camino personas maravillosas que me han brindado su apoyo, amistad, confianza, respeto y cariño.

Basta un poco de espíritu aventurero para estar siempre satisfechos, pues en esta vida, gracias a Dios, nada sucede como deseábamos, como suponíamos ni como teníamos previsto.

Noel Clarasó

ÍNDICE

RESUMEN

INTRODUCCIÓN

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Envasado de alimentos.	1
1.2. Poliestireno.	2
1.2.1. Poliestireno expandido.	4
1.2.1.1. Propiedades físicas, químicas y biológicas.	5
1.2.1.2. Producción de envases.	9
1.2.1.3. Aplicaciones en alimentos.	10
1.3. Pruebas y propiedades mecánicas realizadas a materiales para envases.	11
1.4. Envases activos.	13
1.4.1. Liberación de agentes activos.	15
1.4.2. Aplicaciones de envases activos.	16
1.5. Nanotecnología.	21
1.5.1. Nanopartículas lipídicas sólidas (NLS).	24
1.5.2. Producción de nanopartículas lipídicas sólidas.	27
1.5.3. Modelos de incorporación de compuestos activos en NLS.	29
1.5.4. Sistema de liberación controlada.	30
1.5.4.1. Modelos matemáticos empíricos y teóricos.	32

2. METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN EXPERIMENTAL

2.1. Cuadro metodológico.	39
2.2. Definición de objetivos.	41
2.3. Identificación de variables.	43
2.4. Métodos, técnicas e instrumentos de control.	44

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	
3.1. Aplicación de NLS sobre las charolas de PSE.	
3.1.1. Liberación del colorante azul # 1.	51
3.1.2. Cinética de liberación controlada de muestras con diferentes condiciones de secado.	53
3.1.3. Microscopía electrónica.	55
3.2. Propiedades mecánicas y ópticas.	
3.2.1. Propiedades mecánicas.	58
3.2.2. Propiedades ópticas.	60
3.3. Cinética de liberación controlada a temperatura ambiente y de refrigeración (4 °C) con diferentes concentraciones de NLS.	61
3.3.1. Determinación del coeficiente de difusión del colorante azul #1.	65
CONCLUSIONES	69
BIBLIOGRAFIA	70
APÉNDICES	

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Propiedades del poliestireno de uso general (<i>Brown, 1992</i>).	3
Cuadro 2. Propiedades físicas del poliestireno de uso general (<i>Rubin, 1999</i>).	4
Cuadro 3. Propiedades del poliestireno expandido, hojas para bandejas (<i>Brown, 1992</i>).	5
Cuadro 4. Propiedades físicas del poliestireno expandido (<i>ANAPE, 2003</i>).	8
Cuadro 5. Aplicaciones del PSE en envases alimenticios (<i>ANAPE, 2003</i>).	10
Cuadro 6. Absorbedores de oxígeno comerciales (<i>Suppakul et al., 2003</i>).	17
Cuadro 7. Emisores de bióxido de carbono comerciales (<i>Suppakul et al., 2003</i>).	18
Cuadro 8. Sistemas antimicrobianos comerciales (<i>Suppakul et al., 2003</i>).	20
Cuadro 9. Exponencial n (<i>Andreetta, 2003; Siepmann y Peppas, 2001</i>).	36
Cuadro 10. Identificación y definición de variables.	43
Cuadro 11. Características del azul #1 (<i>Badui, 2006</i>).	45
Cuadro 12. Dimensiones de la probeta para las pruebas de tensión (<i>ASTM, 1990</i>).	49
Cuadro 13. Tiempo de liberación del colorante (evaluación visual).	51
Cuadro 14. Comparación visual entre las muestras antes y después de las pruebas de liberación.	52
Cuadro 15. Propiedades mecánicas obtenidas de las pruebas de tensión.	59
Cuadro 16. Parámetros ópticos (CIELAB).	60
Cuadro 17. Concentración inicial y espesor del recubrimiento a diferentes concentraciones de NLS.	66
Cuadro 18. Coeficiente de difusión efectivo para los diferentes casos en estudio.	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura del PSE vista en microscopio (<i>ANAPE, 2009</i>).	4
Figura 2. Curva esfuerzo- deformación (<i>Askeland, 1987</i>).	12
Figura 3. Aplicaciones potenciales de la nanotecnología en la industria alimenticia (<i>Sozer y Kokini, 2008</i>).	24
Figura 4. Estructura de nanoemulsiones líquidas y NLS (<i>Weiss et al., 2008</i>).	26
Figura 5. Modelos de incorporación de un compuesto activo en NLS (<i>Müller et al., 2002</i>).	30
Figura 6. Representación de un sistema de liberación controlada de un compuesto activo en función de l tiempo (<i>Escobar et al., 2002</i>).	31
Figura 7. Sistema de liberación controlada (<i>Escobar et al, 2002</i>).	31
Figura 8. Esquema de la probeta para las pruebas de tensión (<i>ASTM, 1990</i>).	49
Figura 9. Cinética de liberación a diferentes condiciones de secado durante 5 h.	53
Figura 10. Cinética de liberación a diferentes condiciones de secado durante 1 h.	54
Figura 11. Microscopía electrónica del recubrimiento a 150x (superficie).	56
Figura 12. Microscopía electrónica del recubrimiento a 450x (superficie).	56
Figura 13. Microscopía electrónica del recubrimiento a 150 x y 10000x (superficie).	57
Figura 14. Microscopía electrónica del recubrimiento a 45x y 150x (espesor).	58
Figura 15. Parámetros ópticos (CIELAB) en función del PSE a diferentes concentraciones de NLS.	61
Figura 16. Cinética de liberación para diferentes concentraciones de NLS a temperatura ambiente.	62
Figura 17. Cinética de liberación para diferentes concentraciones de NLS a 4 °C.	63
Figura 18. Gráfica comparativa de la cinética de liberación a temperatura ambiente y a 4 °C.	64
Figura 19. Gráfica comparativa de la velocidad de liberación del colorante a temperatura ambiente y 4 °C.	64

NOMENCLATURA

A	Área superficial del sistema de liberación controlada, expuesto al medio de liberación (cm ²).
D	Coefficiente de difusión efectivo del colorante en el recubrimiento (cm ² /s).
L	Espesor del recubrimiento (cm).
M _t	Cantidad total de colorante desorbido del recubrimiento al tiempo t (g).
M _∞	Cantidad total de colorante desorbido del recubrimiento en el equilibrio (g).
m _∞	Concentración de colorante en el recubrimiento en el equilibrio (μg/100ml).
m ₀	Concentración inicial de colorante en el recubrimiento (μg/100ml).
m _t	Concentración de colorante en el recubrimiento al tiempo t (μg/100ml).
t	Tiempo (s).
q _n	Raíces positivas de la $\alpha q_n J_0(q_n) + 2J_1(q_n) = 0$,
α	Radio del volumen de solución y el recipiente ($\alpha = a/KL$ o $\alpha = V_{sol}/V_{muestra}$).
a	V_{sol} / KA
K	Coefficiente de partición (cm ³ solución/cm ³ película)
V _{sol}	Volumen de la solución (m ³)
x	Coordenada de la dirección de difusión, distancia (m).
k	Constante de velocidad que toma en cuenta las variables de diseño (s ⁻ⁿ).
C ₀	Concentración inicial del compuesto activo en el sistema matricial.
C _s	Solubilidad del compuesto activo en el medio polimérico.
n	Exponente de liberación (adimensional).
TS	Tratamiento con <i>Tape Striping</i> .
s/NLS	Sin aplicar NLS.
Ta	Temperatura ambiente.
Ts	Temperatura del aire caliente (de la secadora).
TaTs10	Temperatura ambiente más 10 s de aire caliente.
TaTs20	Temperatura ambiente más 20 s de aire caliente.
TaTs30	Temperatura ambiente más 30 s de aire caliente.

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue evaluar la liberación controlada de un marcador hidrofílico en envases de poliestireno expandido recubiertos con nanopartículas lipídicas sólidas para su aplicación en envases activos. La aplicación de nanopartículas lipídicas sólidas (NLS) sobre la superficie de charolas de poliestireno expandido (PSE) se realizó mediante un atomizador manual y por inmersión; las charolas de PSE fueron previamente tratadas con cinta *Tape Striping* en la superficie de interés para obtener una superficie acanalada que facilitó la oclusión de NLS. Se utilizaron tres diferentes concentraciones de NLS 100, 50 y 25 %. Las NLS se localizaron sobre la superficie del material formando un recubrimiento, el cual no afectó significativamente las propiedades mecánicas del material manteniendo valores de módulo de Young de 3.49 a 3.46 MPa; sin embargo, los parámetros ópticos sí presentaron una tendencia hacia el color amarillo de 0.20 a 0.35 en la escala b^* CIELAB en función de la concentración de NLS. La cinética de liberación se desarrolló en una hora a temperatura ambiente y en una hora y media a temperatura de refrigeración. Las muestras con concentración al 100 % de NLS presentaron un tiempo de liberación prolongado en comparación con las demás concentraciones, este comportamiento también se presentó en las pruebas de liberación a 4 °C, donde el proceso de liberación se desarrolló lentamente. Finalmente se determinó el coeficiente de difusión efectivo del colorante, obteniendo valores entre $2.36E^{-14}$ y $5.52E^{-13}$ cm^2/s contrastando que el proceso de liberación se desarrolló lentamente y apoyando la aplicación de NLS como un sistema de liberación controlada aplicado a envases activos.

INTRODUCCIÓN

Los alimentos han sido contenidos de diversas maneras desde hace miles de años, aprendiendo con el paso del tiempo que el envase es útil en la preservación de alimentos, protegiéndolo de factores ambientales. Actualmente los plásticos son los materiales más utilizados en la fabricación de envases, debido a que fluyen, se moldean bien a determinadas condiciones, la mayoría son químicamente inertes, su costo es bajo, son ligeros y presentan ventajas en color, sellado, efecto de barrera y resistencia al calor. Los plásticos más utilizados en el envasado de alimentos son: tereftalato de polietileno, cloruro de polivinilo, polietileno, polipropileno, poliestireno y poliamida (Coles *et al.*, 2004).

Yam (2005) define como envase ingenioso a los envases que reúnen las características de envase activo y envase inteligente; los envase inteligentes son los sistemas de envase capaces de llevar a cabo funciones inteligentes (como detectar, sensar, grabar y comunicar, aplicando lógica científica) para facilitar la decisión de extender la vida útil, aumentar la seguridad, mejorar la calidad, proveer información y advertir sobre posibles problemas del alimento; mientras que los envases activos tienen la función de aumentar la protección del alimento; son el componente responsable de alguna acción (por ejemplo un compuesto antimicrobiano) para proteger el alimento (Moncada, 2007).

Un envase activo, interactúa con el alimento, conservando al producto (Brody *et al.*, 2008), incrementa la vida de anaquel, mantiene la calidad del producto, seguridad y propiedades sensoriales sin agregar directamente aditivos al producto (Camo *et al.*, 2008). Los envases activos han permitido el control de la oxidación, velocidad de respiración, crecimiento microbiano y migración de humedad; absorbedores/emisores de bióxido de carbono; absorbedores de olores y etileno; y emisores de aroma (Brody *et al.*, 2008). Algunas investigaciones en envases activos incluyen el uso aceites y extractos de especias con actividad antimicrobiana en productos cárnicos (Del Nobile *et al.*, 2008) y extractos de canela en productos de panadería (Gutiérrez *et al.*, 2009).

Las investigaciones actuales de materiales de envase se orientan al uso de la nanotecnología, con el objetivo de mejorar las propiedades de barrera, estructurales y mecánicas (*Brody et al., 2008*). La nanotecnología tiene un impacto potencial en muchos aspectos de la industria alimentaria, como son: detección de patógenos y contaminación; mecanismos de registro de las condiciones ambientales del producto durante el transporte; sistemas con integración de sensores, localización, reporte y control de productos alimenticios (sistemas inteligentes); y encapsulación y sistemas de liberación controlada de ingredientes alimenticios (*Weiss et al., 2006*). Las nanopartículas pueden ser usadas como compuestos activos en alimentos funcionales, encapsulando ácidos grasos, prebióticos, probióticos, vitaminas y minerales. Los materiales de envases activos necesitan ser capaces de mantener el compuesto activo en óptimas condiciones hasta su liberación al alimento, ayudando al control de la oxidación de alimento en almacenamiento, prevenir malos olores y cambios indeseables en textura (*Sozer y Kokini, 2008*).

Las nanopartículas lipídicas sólidas (NLS) son partículas hechas de lípidos sólidos (a temperatura ambiente) y estabilizadas por surfactantes. Las NLS presentan una excelente estabilidad física, protección del compuesto activo evitando su degradación, liberación controlada y acción en el sitio específico (*Wissing et al., 2004*). Las NLS han obtenido la atención de la industria alimentaria debido a que combinan las ventajas de las nanoemulsiones de alta velocidad de disolución y la alta permeabilidad de los compuestos activos, resolviendo simultáneamente problemas asociados con la estabilidad física y química de los compuestos atrapados facilitando su manejo (*Weiss et al., 2008*). Algunas investigaciones reportan películas y recubrimientos con nanopartículas de arcilla dispersas en el plástico las cuales bloquean el paso de oxígeno, bióxido de carbono y humedad (*Brody et al., 2008*), envases activos con polímeros biodegradables (*Siracusa et al., 2008*) y películas de nanocompuestos antimicrobianos con buenas propiedades mecánicas y de barrera (*Rhim et al., 2009*). El empleo de envases activos tiene como objetivo favorecer la conservación de alimentos por tiempos más largos manteniendo las características deseadas por el consumidor, por este motivo, es importante la investigación en envases alimenticios empleando nanopartículas lipídicas sólidas para facilitar la liberación controlada de algún aditivo de interés en un alimento específico.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Envasado de alimentos

El envase es todo producto fabricado con materiales de cualquier naturaleza y que se utilice para contener, proteger, manipular, distribuir y presentar mercancías, desde materias primas hasta artículos acabados, en cualquier fase de la cadena de fabricación, distribución y consumo (*Coles et al., 2004*), se le conoce también como empaque primario, el cual facilita la distribución y almacenamiento de alimentos satisfaciendo las necesidades del consumidor para su conveniencia y seguridad (*Brown, 1992*). Las funciones primordiales del envase son (*Coles et al., 2004*):

- Contener al producto en envases de tamaños y formas diferentes.
- Proteger y preservar al producto, evitando daños mecánicos, cambios químicos, bioquímicos y microbiológicos durante su almacenamiento, transporte, etc.
- Conveniencia, para un mejor manejo de los productos, además de bajar los costes de distribución reduciendo pérdidas.
- Informa al consumidor y presenta colores, formas y tamaños muy atractivos.
- Publicidad de la marca, en el envase se pueden poner anagramas, colores, ilustraciones, símbolos, etc., típicos de una marca que ayuda a identificarlos.
- Promoción, economía y preservación del medioambiente

El mundo del envasado está en cambio constante con la introducción de nuevos envases, tecnologías y procesos. De esta forma se trata de mejorar la calidad del producto, la productividad, el ambiente y los beneficios de las empresas. Los materiales comúnmente utilizados en el envasado de alimentos son vidrio, hojalata, aluminio, papel, cartón, y plásticos (*Coles, 2004*). Por un largo tiempo los polímeros han sido los más utilizados como materiales de envase, debido a que presentan flexibilidad, transparencia y son ligeros.

En la actualidad los plásticos como tereftalato de polietileno (PET), cloruro de polivinilo (PVC), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) y poliamida (PA) han

incrementado su uso como materiales de envase debido a su gran disponibilidad y bajo costo además de su buena función mecánica, resistencia a la tensión y fricción, buena barrera al oxígeno, bióxido de carbono, vapor de agua y compuestos aromáticos, así como a la posibilidad de sellado con calor (*Siracusa et al., 2008*), además fluyen y se moldean bien bajo determinadas condiciones para poder conseguir todo tipo de estructuras, formas y tamaños y en la mayoría de los casos son químicamente inertes, aunque no necesariamente impermeables (*Coles et al., 2004*).

Los plásticos se pueden clasificar en función de su resistencia a la temperatura desde los que aguantan temperaturas muy bajas de congelación (-40°C) y de almacenamiento (-20°C) a las altas temperaturas de esterilización (121°C), calentamiento de productos enlatados con microondas (100°C) y calor radiante (200°C). La mayor parte de los plásticos utilizados en los envases son *termoplásticos* que quiere decir que se pueden ablandar y fundir repetidas veces al ser calentados, esta característica es muy importante en la fabricación de envases. Los plásticos *termoendurecibles* son los plásticos que pueden ser moldeados una sola vez por calor y presión, también llamados plásticos irreversibles, si el material se vuelve a calentar el plástico se degrada (*Coles et al., 2004*).

Dentro de los plásticos termoendurecibles se encuentra el poliestireno, el cual dadas las características que se mencionarán a continuación son factibles de utilizar como vehículos de otros aditivos después de ser formados.

1.2. Poliestireno

El poliestireno fue obtenido por primera vez en Alemania en el año 1930. La polimerización del estireno puro da como resultado un sólido incoloro, rígido, frágil y con flexibilidad limitada. A este poliestireno puro se lo denomina *poliestireno cristal* o *poliestireno de uso general*. El PS tiene muchos usos en el envasado de alimentos (en películas plásticas de una sola capa, coextrusinado, inyección, en espuma etc.) tiene alta transparencia y es duro, sus propiedades de barrera son bajas para los gases y el vapor de agua, por lo que es adecuado para envasar productos que necesitan respirar además de

limitar la transferencia de humedad suficientemente bien a temperaturas de refrigeración y por cortos tiempos. Los polímeros y copolímeros de estireno son termoplásticos de alto peso molecular caracterizados por su resistencia y rigidez, fácil fabricación por moldeo o extrusión y su baja densidad. Hay varios grados de poliestireno que son comercialmente importantes, entre ellos se encuentran (*Brown, 1992*):

- Cristal de poliestireno, llamado generalmente poliestireno, es un polímero de estireno no modificado con pocos aditivos o sin ellos (*Rubin, 1999*), su temperatura de transición vítrea es 100 °C y es cristalino a temperaturas menores a ésta.
- Poliestireno de alto impacto, es una mezcla de poliestireno y estiren-butadieno durante la polimerización, esto incrementa su resistencia al impacto y disminuye su rigidez.
- Poliestirenos resistentes al calor, estas resinas tienen una temperatura de transición vítrea de 100-110 °C, se caracterizan por su mayor rigidez en la región de transición vítrea (*Rubin, 1999*).
- Grados con bajo contenido de volátiles, estos se diseñan especialmente para envasar alimentos y tienen menor transferencia de olor y sabor (*Rubin, 1999*).

Las propiedades del poliestireno facilitan la frescura y el envase en atmósferas modificadas donde la transferencia de gas es requerida, otras propiedades del PS se mencionan en el Cuadro 1 y 2.

Cuadro 1. Propiedades del poliestireno de uso general.

CARACTERÍSTICA	PROPIEDADES
Propiedades mecánicas	Rígido, fuerte, quebradizo
Resistencia química	Inerte, excepto a grasas y aceite
Propiedades ópticas	Claro transparente
Temperatura de deflexión bajo una carga flexural	75-105°C
Temperatura de transición vítrea	100°C
Tolerancia a procesos/llenado	Llenado de tibio a caliente/solo llenado
Barrera al vapor de agua	Baja
Barrera a gases	Baja
Métodos de fabricación	Inyección y moldeo por soplado, extrusión
Aplicaciones	Termoformados, hojas de espuma

Fuente: Brown, 1992.

Cuadro 2. Propiedades físicas del poliestireno de uso general.

PROPIEDAD	MÍNIMA	MÁXIMA
Densidad relativa	1.04	1.05
Resistencia a la tensión (MPa)	17	56
Alargamiento a la ruptura (%)	1	65
Módulo de tensión (MPa)	1655	3275
Temperatura máxima de uso (por poco tiempo) (°C)	82	112
Resistencia al impacto (J/m)	10.7	214

Fuente: Rubin, 1999.

La mayoría, si no es que todos los productores de PS ofrecen clases que cumplen las normas de la U. S. Food and Drug para el envase de alimentos (*Rubin, 1999*).

1.2.1. Poliestireno expandido

El PS se puede espumar dando un material rígido y ligero de peso que es empleado para aislar y proteger al producto. Se utiliza así para hacer bandejas para carne, pescado, huevo, etc. La espuma de PS se obtiene en forma de perlas que se pueden moldear por calor y presión, esta variedad se le llama poliestireno expandido (PSE). El PSE se define técnicamente como: un material plástico celular y rígido fabricado a partir del moldeo de perlas preexpandidas de poliestireno expandible, presenta una estructura celular cerrada (parecida a un nido de abeja) y rellena de aire, Figura 1 (*Coles et al., 2004*).

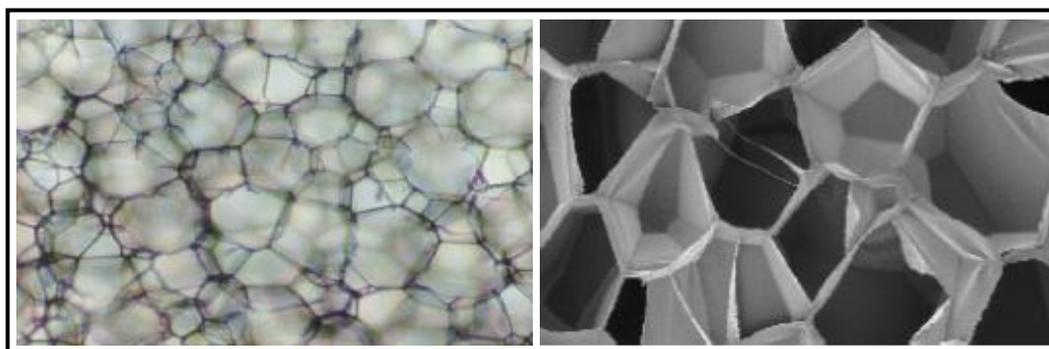


Figura 1. Estructura del PSE vista en microscopio, derecha corte lateral (ANAPE, 2009).

El PSE contiene un agente de soplado para proveer de su expansión durante la extrusión en hojas y contenedores moldeados. Comúnmente son extruidas en hojas para ser termoformadas en bandejas (o charolas) para carne, pescado, productos pesqueros

congelados, queso y huevo. Las bandejas son resistentes a la humedad y al goteo de los alimentos y proveen de un aislamiento durante el transporte del almacén a casa (*Brown, 1992*).

El PSE es utilizado como envase debido a su bajo peso, rigidez y por su excelente aislamiento térmico. El PSE no aumenta la vida de almacén, excepto cuando se usa en conjunto con la refrigeración o cuando se envasan productos deshidratados. En el Cuadro 3, se mencionan las propiedades de las hojas PSE, las cuales dependen principalmente de la cantidad de agente de soplado presente y de las condiciones de extrusión y termoformado empleadas. Una espuma altamente densa produce contenedores rígidos mientras que una baja densidad de espuma tiende a ser suave produciendo contenedores relativamente flexibles (*Brown, 1992*).

Cuadro 3. Propiedades del poliestireno expandido, hojas para bandejas.

PROPIEDAD	CARACTERÍSTICAS
Propiedades mecánicas	Dureza, resistencia a la ruptura
Resistencia química	Resistencia a periodos cortos con los componentes de los alimentos
Propiedades ópticas	Opaco, apariencia blanca
Temperatura de deflexión bajo una carga flexural	60-100°C
Resistencia a la humedad	Alta
Barrera al vapor de agua	Bajo a intermedia
Barrera de gas	Baja
Aplicaciones	Envases alimenticios en almacenamiento

Fuente: Brown, 1992.

1.2.1.1. Propiedades físicas, químicas y biológicas

El poliestireno, en general, posee elasticidad, cierta resistencia al ataque químico, buena resistencia mecánica, térmica y eléctrica y baja densidad. A continuación se describen las propiedades del PSE (*ANAPE, 2003; 2009*):

- a) **Densidad**, los productos y artículos terminados en PSE se caracterizan por ser extraordinariamente ligeros aunque resistentes. En función de la aplicación las densidades van desde 10kg/m^3 hasta 35kg/m^3 (ANAPE, 2009).
- b) **Color**, el color del PSE es blanco, esto se debe a la refracción de la luz (ANAPE, 2009).
- c) **Resistencia mecánica**, la densidad del material guarda una estrecha relación con las propiedades de resistencia mecánica. La resistencia mecánica de los productos de PSE se evalúa generalmente a través de las siguientes propiedades (ANAPE, 2009):
- Resistencia a la compresión para una deformación del 10%.
 - Resistencia a la flexión.
 - Resistencia a la tracción.
 - Resistencia a la cizalladura o esfuerzo cortante.
 - Fluencia a la compresión
- d) **Aislamiento térmico**, el PSE presenta una excelente capacidad de aislamiento térmico, muchas de sus aplicaciones están relacionadas a esta propiedad. Esta buena capacidad de aislamiento térmico se debe a la propia estructura del material que consiste en aire ocluido dentro de una estructura celular conformada por el PS. Aproximadamente un 98% del volumen del material es aire y únicamente un 2% materia sólida (poliestireno). La capacidad de aislamiento térmico de un material está definida por su coeficiente de conductividad térmica (λ) que en el caso de los productos de PSE varía, al igual que las propiedades mecánicas, con la densidad aparente (ANAPE, 2009).
- e) **Permeabilidad**, la baja permeabilidad del PSE al agua, al vapor de agua y a muchos constituyentes de los alimentos, es lo que justifica su principal uso. El 30% del PS en Estados Unidos se usa en envolturas, en especial en alimentos que se deben proteger durante varias semanas contra la pérdida o ganancia de humedad, la oxidación atmosférica y la pérdida de aromas. Es permeable a los gases y al vapor de agua (Rubin, 1999).

- f) Comportamiento frente al agua y vapor de agua*, el PSE no es higroscópico, sumergiendo el material completamente en agua los niveles de absorción son mínimos con valores entre el 1% y el 3% en volumen (ensayo por inmersión después de 28 días). El vapor de agua sí puede difundirse en el interior de la estructura celular del PSE cuando entre ambos lados del material se establece un gradiente de presiones y temperaturas (ANAPE, 2009).
- g) Estabilidad dimensional*, los productos de PSE, como todos los materiales, están sometidos a variaciones dimensionales debidas a la influencia térmica. Estas variaciones se evalúan a través del coeficiente de dilatación térmica que para los productos de PSE es independiente de la densidad y se sitúa entre 0.05 y 0.07 mm por metro de longitud y grado centígrado (ANAPE, 2009).
- h) Estabilidad frente a la temperatura*, el PSE puede sufrir variaciones o alteraciones por efecto de la acción térmica. El rango de temperaturas en el que este material puede utilizarse con total seguridad sin que sus propiedades se vean afectadas no tiene limitación alguna por el extremo inferior, mientras que en el extremo superior el límite de temperaturas de uso se sitúa alrededor de los 100 °C para acciones de corta duración, y alrededor de los 80 °C para acciones continuas y con el material sometido a una carga de 20 KPa (ANAPE, 2009).
- i) Comportamiento frente a factores atmosféricos*, la radiación ultravioleta es prácticamente el único factor que posee importancia, bajo la acción prolongada de la luz UV, la superficie del PSE se torna amarillenta y se vuelve frágil, de manera que la lluvia y el viento logran erosionarla, en el caso de las aplicaciones de envase y embalaje no es objeto de consideración (ANAPE, 2009). En el Cuadro 4 se encuentran las propiedades características del PSE.
- j) Propiedades químicas*, el PSE es estable frente a muchos productos químicos (agua salina, ácidos diluidos, alcoholes, soluciones alcalinas entre otros); es inestable a ácidos

concentrados (sin agua) al 100%, disolventes orgánicos (acetona, ésteres), hidrocarburos alifáticos saturados, aceite de diesel y carburantes (ANAPE, 2009).

Cuadro 4. Propiedades físicas del poliestireno expandido.

PROPIEDADES	UNIDADES	VALORES DE OSCILACIÓN
Densidad nominal	kg/m ³	10-35
Densidad mínima	kg/m ³	9-31.5
Espesor mínimo	mm	50-20
Conductividad térmica λ (10°C)	mW/(mK)	46-33
Tensión por compresión con deformación del 10% (σ_{10})	kPa	30-250
Resistencia permanente a la compresión con una deformación al 2%	kPa	15-70
Resistencia a la flexión (σ_B)	kPa	50-375
Resistencia al cizallamiento	kPa	25-184
Resistencia a la tracción	kPa	<100-580
Modulo de elasticidad	MPa	<1.5-10.8
Indeformabilidad al calor instantánea	°C	100
Indeformabilidad al calor duradera con 20,000 N/m ²	°C	80
Coefficiente de dilatación térmica lineal	1/K (x10 ⁻⁵)	5-7
Capacidad térmica específica	J/kg K	1210
Absorción de agua en condiciones de inmersión al cabo de 7 días	% (vol)	0.5-1.5
Absorción de agua en condiciones de inmersión al cabo de 28 días	% (vol)	1-3
Índice de resistencia a la difusión del vapor de agua		<20-120

Fuente: ANAPE, 2003.

k) Propiedades biológicas, el PSE no constituye sustrato nutritivo para los microorganismos, es imputrescible, no enmohece y no se descompone. No obstante, en presencia de mucha suciedad el PSE puede ser portador de microorganismos. Los productos de PSE cumplen con las exigencias sanitarias y de seguridad e higiene establecidas, con lo que pueden utilizarse con total seguridad en la fabricación de artículos de embalaje destinados al contacto alimenticio (ANAPE, 2003).

l) **Comportamiento frente al fuego**, las materias primas del PSE son polímeros de estireno que contienen una mezcla de hidrocarburos de bajo punto de ebullición, todos ellos son materiales combustibles. Al ser expuestos a temperaturas superiores a 100 °C, los productos de PSE empiezan a reblandecerse lentamente y se contraen, si aumenta la temperatura se funden. Si continua expuesto al calor durante un cierto tiempo el material fundido emite productos de descomposición gaseosos inflamables. En ausencia de fuego los productos de descomposición térmica no se inflaman hasta alcanzar temperaturas del orden de los 400 - 500 °C (ANAPE, 2003).

1.2.1.2. Producción de envases

El proceso productivo para la obtención de poliestireno expandido utiliza como materia prima el poliestireno expandible, el cual se obtiene de la polimerización del estireno en presencia de un agente expansor (pentano) (*Textos científicos, 2009*).

El poliestireno expandido es transformado en artículos acabados de poliestireno expandido mediante un proceso que consta de tres etapas: la **etapa de expansión** donde granos de PS se calienta en preexpansores con vapor de agua a temperaturas entre 80 y 110°C, haciendo que el volumen aumente hasta 50 veces el volumen original, los granos expandidos son enfriados y secados antes de que sean transportados a los silos; en la **etapa de estabilizado** los granos preexpandidos (con el 90% de aire) son estabilizados durante 24 horas, al enfriarse crean un vacío interior que es compensado con la penetración de aire por difusión finalmente en la **etapa de expansión y el moldeo** las perlas se transportan a unos moldes donde nuevamente se les comunica vapor de agua las perlas se expanden, se volatiliza el pentano, y como están comprimidas en el molde, las perlas se unen entre si formando un bloque sólido (*Textos científicos, 2009*).

En la última etapa existen distintas alternativas, basadas en la forma que adquiere el producto final. El termoformado es un proceso de fabricación que consiste en formar una lámina de plástico en una forma tridimensional mediante la aplicación de calor y presión. Durante el proceso de termoformado por vacío el material plástico es calentado hasta que se

convierte en maleable y en ese momento se coloca sobre un molde. El molde se desplaza hacia la lámina y la presiona sellando el área de moldeo, por vacío se quita todo el aire que hay entre el molde y la lámina de plástico, la lámina se adapta a la superficie del molde hasta en sus más mínimos detalles, cuando la pieza ha sido formada se enfría y se revierte la acción del vacío y por aire se separa la pieza del molde (Coles, 2004).

1.2.1.3. Aplicaciones en alimentos

El poliestireno expandido es un material ideal para la fabricación de envases y embalajes para diversos productos, su bajo peso reduce los costos de transporte y mano de obra, y gracias a su resistencia elimina las rupturas, facilitando el estibado. En el Cuadro 5 se mencionan las aplicaciones del PSE en envases alimenticios.

Cuadro 5. Aplicaciones del PSE en envases alimenticios.

APLICACIÓN	ESQUEMA	VENTAJA
Pescados y mariscos		Máxima garantía de higiene y mantenimiento de los niveles óptimos de protección térmica y apilamiento sin riesgos para la mercancía debido a la resistencia del PSE a la presión.
Productos cárnicos y avícolas		La versatilidad en el diseño del PSE permite desarrollar envases y embalajes adecuados para pequeñas y grandes porciones de productos elaborados o frescos, además de asegurar higiene y protección.
Frutas y verduras		Las frutas y verduras, desde lechugas a melones, viajan en las mejores condiciones de higiene, prolongan la conservación gracias a la protección térmica y mecánica, además de soportar sin problemas la acción de la humedad.
Productos lácteos		Debido a sus cualidades térmicas garantiza la transpiración de los quesos tiernos para que alcancen y mantengan el punto de maduración adecuados, aislando la humedad y los líquidos que puedan generar.

Fuente: ANAPE, 2003.

Los envases de PSE están diseñados para amoldarse perfectamente a la forma del producto, combinando diversas opciones de espesores de pared, densidad y número de refuerzos. Los productos que requieren control de temperatura pueden envasarse con PSE debido a que sus múltiples celdillas actúan como cámaras de aire independientes aislándolo térmicamente (Rubin, 1999).

1.3. Pruebas y propiedades mecánicas realizadas a materiales para envases

El comportamiento mecánico de los materiales se describe mediante sus propiedades mecánicas, que son simplemente los resultados idealizados de los ensayos. Estas pruebas están diseñadas para representar diferentes tipos de condiciones de carga (Askeland, 1987).

El *ensayo de tensión* describe la resistencia del material a un esfuerzo de tensión aplicado lentamente; los resultados definen el esfuerzo de fluencia, la ductilidad y la rigidez del material. La probeta (muestra) se fija a la máquina de ensayo de materiales y se aplica una fuerza, llamada carga. Un extensómetro se usa para medir el alargamiento de la probeta entre las marcas de calibración cuando se aplica la fuerza. El resultado de esta prueba es una gráfica de esfuerzo en función de la deformación, Figura 2, la resistencia a la tensión es el esfuerzo resultante de la mayor fuerza aplicada, y por ello es el esfuerzo máximo que ocurre en la curva. El módulo de elasticidad o modulo de Young es la pendiente de la curva esfuerzo-deformación en la región elástica, es una medida de rigidez del material (Askeland, 1987).

En muchas aplicaciones un material se somete a la aplicación repetida de un esfuerzo inferior al de fluencia del material (en el que el deslizamiento se hace notorio e importante y se presenta un cambio de comportamiento elástico a plástico). Este esfuerzo repetido puede ocurrir como resultado de cargas de rotación, flexión o vibración. Aunque el esfuerzo sea inferior al punto de fluencia el material puede fracturarse después de numerosas aplicaciones del esfuerzo. Este tipo de falla es conocido como *fatiga*. Un método común para medir la resistencia a la fatiga es el ensayo de la viga en voladizo rotatorio. Los dos resultados más importantes son la duración a la fatiga para un esfuerzo

en particular, que indica cuánto dura el material cuando un esfuerzo se aplica repetidamente al material y el límite de resistencia a la fatiga para el material, que es el esfuerzo por debajo del cual la falla por fatiga nunca ocurre (Askeland, 1987).

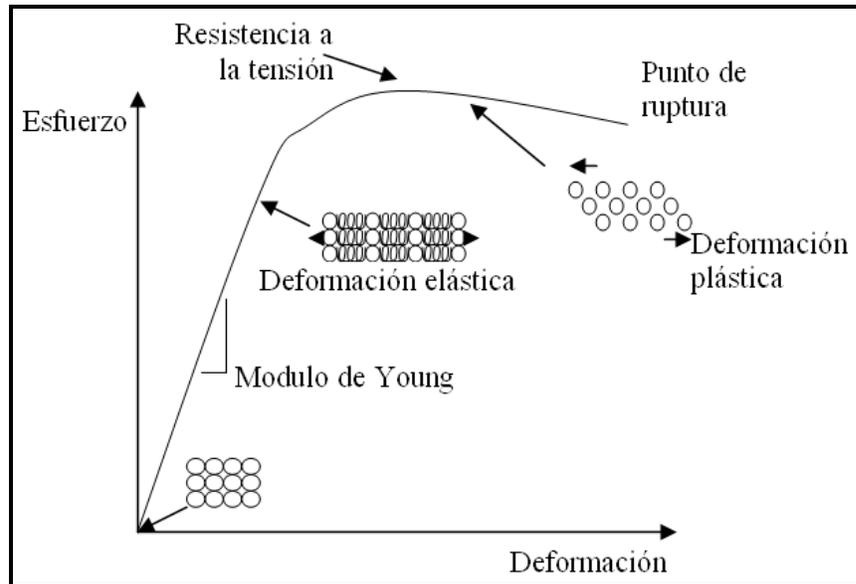


Figura 2. Curva esfuerzo-deformación (Askeland, 1987).

Para seleccionar un material que resista un choque o golpe intenso y repentino, debe medirse la resistencia a la ruptura mediante una *prueba de impacto*. Se han diseñado muchos procedimientos de ensayo, en los cuales la probeta puede tener diversas características. La capacidad de un material para resistir el impacto suele denominarse *tenacidad* del material. Debido a que con frecuencia no es posible predecir o controlar todas las condiciones. El ensayo de impacto se utiliza mejor para la comparación y selección de materiales que para obtener criterios de diseño (Askeland, 1987).

Finalmente el *ensayo de dureza* además de medir la resistencia al desgaste y a la abrasión del material puede correlacionarse con otras propiedades mecánicas. El ensayo de dureza mide la resistencia a la penetración sobre la superficie de un material efectuada por un objeto duro. La dureza se correlaciona de modo estrecho con la resistencia al desgaste (Askeland, 1987).

1.4. Envases activos

Un envase activo es un concepto innovador que ha sido introducido como respuesta a los continuos cambios actuales, la demanda del consumidor y las tendencias del mercado (*Quintavalla y Vicini, 2002*). Se ha definido como un modo de envase, en el cual éste, el producto y el ambiente interactúan para prolongar la vida de anaquel y aumentar la seguridad y las propiedades sensoriales, mientras mantiene la calidad del producto (*Suppakul et al., 2003*). El término envase activo hace referencia a la incorporación de ciertos aditivos al material de envase o en el envase (*Coles et al., 2004*) manteniendo su calidad, seguridad y propiedades sensoriales sin agregar directamente agentes activos en el producto (*Camo et al., 2008*).

La adición directa de conservadores o aditivos sobre el alimento tiene una serie de inconvenientes, tales como una concentración inicial elevada de ese aditivo, una rápida pérdida de actividad y la posibilidad de que dicha sustancia sintética tenga un efecto contrario al deseado (*Quintavalla y Vicini, 2002*).

Tradicionalmente los aditivos son mezclados en las formulaciones iniciales de los alimentos para controlar el crecimiento de microorganismos y extender la vida de anaquel; sin embargo esta estrategia no siempre es efectiva, desde que las propiedades del aditivo son neutralizadas en reacciones y/o interacciones con el complejo sistema alimenticio. Además el aditivo adicionado directamente en el alimento no puede actuar selectivamente en la superficie del alimento donde las reacciones de deterioro ocurren frecuentemente. El envase activo es un método alternativo para evitar estas limitaciones mediante liberación controlada del compuesto activo a una velocidad apropiada durante el almacenamiento, manteniendo la concentración crítica necesaria (*Gemili et al., 2009*).

Los sistemas activos se pueden clasificar en absorbedores y emisores. Los *absorbedores* eliminan sustancias no deseadas como oxígeno, exceso de agua, etileno, dióxido de carbono, olores, sabores y otros componentes específicos de los alimentos. Los *emisores* aportan activamente al alimento envasado sustancias como dióxido de carbono, agua,

antioxidantes o conservadores. Existen dos formas de aplicar el componente activo al envase (AIMPLAS, 2006):

1. ***En el interior del envase.*** El uso de pequeñas bolsas o sobres que contienen el principio activo (sustancias que actúan absorbiendo oxígeno, CO₂, humedad, etc.) constituyen el sistema más desarrollado y utilizado. Estas bolsitas están fabricadas con un material permeable que permite actuar al compuesto activo e impide el contacto del mismo con el alimento. Estos dispositivos deben ser resistentes a las rupturas y además estar convenientemente etiquetados para evitar que se ingiera su contenido (AIMPLAS, 2006).
2. ***En el material del envase.*** Materiales para envasado, películas sintéticas y comestibles, que contienen el principio activo en su estructura (aditivos, agentes antimicrobianos, enzimas, etc. Se basan en fenómenos deseables de migración, cediendo al producto envasado sustancias beneficiosas. Se consigue que toda la superficie del componente activo entre en contacto con el producto y que el consumidor no encuentre ningún elemento extraño en el producto adquirido (AIMPLAS, 2006).

Los envases activos son promisorios principalmente para productos cárnicos y mínimamente procesados, donde la contaminación microbiana ocurre principalmente en la superficie, debido al manejo post-proceso, donde la aplicación directa de sustancias antibacteriales en la superficie de los alimentos tiene beneficios limitados debido a que las sustancias activas se neutralizan al contacto o se difunden rápidamente de la superficie al interior del alimento. Por este motivo, el uso de envases activos podría ser más eficiente, por migración lenta de los agentes del material de envase a la superficie del producto, manteniendo las concentraciones altas donde se necesitan. Si un agente activo se puede liberar del envase durante cierto periodo, la actividad también puede extenderse durante el transporte, almacenamiento y distribución del alimento (Quintavalla y Vicini, 2003).

1.4.1. Liberación de agentes activos

Los ingredientes funcionales como vitaminas, agentes antimicrobianos, antioxidantes, saborizantes, colorantes y conservadores se utilizan raramente en su forma pura, en vez de ello, frecuentemente se incorporan en un sistema de liberación, el cual debe tener las siguientes funciones (*Weiss et al., 2006*):

- Sirve como vehículo para llevar el compuesto activo al sitio de acción deseado.
- Debe proteger al compuesto activo de degradación química y biológica durante el proceso, almacenamiento y utilización, manteniendo al ingrediente en su estado activo.
- Debe ser capaz de controlar la liberación del compuesto activo, así como la velocidad de liberación o las condiciones ambientales específicas para su liberación.
- El sistema de liberación debe ser compatible con otros componentes del sistema, así como también ser compatible con los atributos fisicoquímicos y cualitativos (apariencia, textura, sabor y vida de anaquel) del producto final.

Recientemente se ha desarrollado un gran interés en el uso potencial de películas con carácter microbicida y antioxidante que tienen propiedades conservadoras y alargadoras de la vida útil de alimentos, por ejemplo, se ha incorporado un producto a base de zeolita plateada sintética a películas para obtener envases de alimentos, el propósito de la zeolita es permitir la liberación controlada de iones de plata que tienen un carácter microbicida. Se han propuesto muchas sustancias naturales por su actividad microbicida para incorporarlas a los materiales de envasado, entre dichas sustancias hay ácidos orgánicos (propionato, benzoato y sorbato), bactericidas (nisina), extractos de hierbas, enzimas (peroxidasas, lisozimas, glucosa oxidasas), ácidos inorgánicos (dióxido de sulfuro) y antimohos (*Coles et al., 2004*).

Se han realizado algunas investigaciones en envases activos con liberación de ingredientes funcionales usando aceites y extractos de especies (timol, lisozima, extracto de limón, orégano, romero) con actividad antimicrobiana (*Del Nobile et al., 2008*) y actividad

antioxidante en carnes (Camo *et al.*, 2008); en productos de panadería utilizando extractos de canela (Gutiérrez *et al.*, 2009) y envases antifúngicos en frutas (fresas) para alargar su vida de anaquel post-cosecha (Almenar *et al.*, 2009). También se ha investigado el potencial evaporativo de los antioxidantes desde los materiales de envase hacia el alimento, por ejemplo, en envases para cereales de desayuno y aperitivos se ponen capas de papel de cera, capaces de liberar antioxidantes BHT, BHA y vitamina E como una opción alternativa (Coles *et al.*, 2004).

1.4.2. Aplicaciones de envases activos

Los conceptos más importantes de envases activos son: absorbedores de oxígeno y etileno, absorbedores y emisores de CO₂, reguladores de humedad, envases antimicrobianos, liberación de antioxidantes, liberación o adsorción de sabores y olores (Vermeiren *et al.*, 1999).

a) Absorbedores de oxígeno

En muchos casos, el deterioro de los alimentos es causado por la oxidación de sus constituyentes o por acción de mohos en presencia de O₂. Aunque estos alimentos pueden ser envasados usando atmósferas modificadas o envases a vacío, estas tecnologías no siempre remueven todo el O₂, éste puede derivar de una alta permeabilidad del material del envase que no puede ser removido por estas técnicas, para estos casos es necesario el uso de un absorbedor de O₂. Los absorbedores de O₂ utilizan uno o más de los siguientes principios: oxidación de polvos de hierro, oxidación de ácido ascórbico, oxidación de tintes fotosensibles, oxidación enzimática, ácidos grasos insaturados e inmovilización de levaduras en un material sólido (Vermeiren *et al.*, 1999; Suppakul *et al.*, 2003). Los componentes absorbedores de oxígeno de un envase pueden tomar la forma de sobres, etiquetas, películas, tarjetas o concentrado, en el Cuadro 6 se muestran algunos absorbedores de O₂ comerciales (Suppakul *et al.*, 2003). Las aplicaciones más importantes se encuentran en: pan, pasteles, arroz cocido, galletas, pizzas, pasta, queso, carnes, pescados curados, café, aperitivos, alimentos secos, bebidas, etc. (Vermeiren *et al.*, 1999).

Cuadro 6. Absorbedores de oxígeno comerciales.

FORMATO	NOMBRE COMERCIAL	FABRICANTE
Tarjeta <i>Closure Liner</i>	Ageless®	Mitsubishi Gas Chemical Co. (Japan)
	Darex®	Grace Performance Chemicals (U.S.A.)
Concentrado	PureSeal®	Advanced Oxygen Technologies Inc.(U.S.A.)
	Smartcap®	Advanced Oxygen Technologies Inc.(U.S.A.)
	Amosorb®, 2000, 3000	BP Amoco Chemical (U.S.A.)
	Oxbar™	Crown Cork and Seal (U.S.A.)
	Oxyguard™	Toyo Seikan Kaisha (Japan)
Película	Oxysorb®	Pillsbury Co (U.S.A.)
	Bioka®	Bioka Ltd (Finland)
	OS2000®	Sealed Air Corporation (U.S.A.)
Etiqueta	ZERO2™	CSIRO and VisyPak (Australia)
	Ageless®	Mitsubishi Gas Chemical Co. (Japan)
	ATCO®	Standa Industrie (France)
Sobre	FreshMax®	Multisorb Technologies Inc. (U.S.A.)
	Ageless®	Mitsubishi Gas Chemical Co. (Japan)
	ATCO®	Standa Industrie (France)
	Bioka®	Bioka Ltd (Finland)
	Freshlizer®	Toppan Printing Co. (Japan)
	FreshPax®	Multisorb Technologies Inc (U.S.A.)
	Keplon™	Keplon Co. (Japan)
	Modulan™	Nippon Kayaku Co. (Japan)
	Negamold®	Freund Industrial Co. (Japan)
	Oxyeater™	Ueno Seiyaku Co. (Japan)
	Oxysorb®	Pillsbury Co. (U.S.A.)
	Sanso-cut®	Finetech Co. (Japan)
	Sansoless™	Hakuyo Co. (Japan)
	Secule®	Nippon Soda Co. (Japan)
	Sequl®	Dai Nippon Co. (Japan)
Tamotsu™	Oji Kako Co. (Japan)	
Charola termoformada	Vitalon®	Toagosei Chemical Co. (Japan)
	Oxycap®	Standa Industrie (France)

Fuente: Suppakul et al., 2003.

b) Absorbedores de etileno

El etileno actúa como una hormona durante la maduración de frutas y hortalizas, y cataliza el envejecimiento, induce el florecimiento, acelera el reblandecimiento, incrementa la degradación de la clorofila y reduce el tiempo de vida útil de frutas y vegetales frescos o mínimamente procesados. Muchos absorbedores de etileno utilizan permanganato de potasio, el cual oxida al etileno en acetato y alcohol. Los productos basados en permanganato de potasio no pueden adicionarse en el material de envase debido a su

toxicidad, solo se colocan en sobres. Se ha reportado también el uso de carbón activo y minerales finamente dispersos, sin embargo el uso de absorbedores de etileno aun no es muy exitoso debido a su baja capacidad de absorción (*Vermeiren et al., 1999*).

c) Absorbedores y emisores de CO₂

El CO₂ es producido en algunos alimentos debido, a su deterioro y a las reacciones de oxidación, por tal motivo el CO₂ tiene que ser removido para disminuir el deterioro del producto y/o destrucción del envase. Cuando se tuesta el café, puede contener CO₂ disuelto debido a las reacciones de degradación de Strecker entre azúcares y aminos. Los absorbedores de CO₂ en sobres se utilizan para evitar los cambios en el sabor y para absorber el CO₂ ocluido, el cual si no se elimina puede causar daños en el envase (*Vermeiren et al., 1999*). Los absorbedores de CO₂ en sobre utilizan hidróxido de calcio, sodio o potasio, óxido de calcio y sílica gel (*Kerry et al., 2006*). En otros casos, los altos niveles de CO₂ (de 60-80%) inhiben el crecimiento microbiano en la superficie de productos cárnicos y avícolas prolongando la vida de anaquel, en estos casos es conveniente el uso de emisores de CO₂ (ver Cuadro 7). Para los productos en los que el volumen y la apariencia del envase son críticos, los absorbedores de O₂ y emisores de CO₂ pueden utilizarse juntos, para prevenir el colapso del envase (*Suppakul et al., 2003*). Estos sistemas se basan en el uso de carbonato ferroso o una mezcla de ácido ascórbico y bicarbonato de sodio, un ejemplo comercial de acción combinada son los generadores de CO₂/absorbedores de O₂ Ageless® G (Mitsubishi Gas Chemical Co., Japón). Los emisores de CO₂ se pueden presentar en sobres o etiquetas (*Kerry et al., 2006*).

Cuadro 7. Emisores de bióxido de carbono comerciales.

NOMBRE COMERCIAL	FABRICANTE
Ageless® G	Mitsubishi Gas Chemical Co. (Japan)
Freshlizer® C and CW	Toppan Printing Co. (Japan)
FreshPax® M	Multisorb Technologies Inc. (U.S.A.)
Vitalon® G	Toagosei Chemical Co. (Japan)
Verifrais®	SARL Codimer (France)

Fuente: Suppakul et al., 2003.

d) Controladores de humedad

El principal propósito del control de humedad es disminuir la actividad de agua del producto, evitando el crecimiento de microorganismos (*Vermeiren et al., 1999*). Muchos productos alimenticios requieren un control de agua líquida y gaseosa, por ejemplo los alimentos hortofrutícolas que generan vapor de agua durante la respiración. Los productos con alta humedad relativa pueden tener fluctuaciones de temperatura durante su transporte lo que provocan la formación de condensaciones, favoreciendo el crecimiento de microorganismos y empañamiento del envase (*Kerry et al., 2006*). Un controlador de humedad es un sistema capaz de regular el contenido de agua líquida o gaseosa de la atmósfera que rodea al alimento dentro del envase. Se consideran varios sistemas de regulación del contenido de humedad en alimentos envasados como: absorbentes de humedad, plásticos con aditivos antivaho, reguladores de humedad y películas. Los sistemas de control de humedad se utilizan frecuentemente en el envasado de pescados, carnes, pollos, aperitivos, cereales, alimentos secos y liofilizados, sandwiches, frutas y verduras. Algunas compañías que producen controladores de humedad son las siguientes: Thermarite[®] o Peaksorb[®] (Australia), o Toppan[™] (Japón) para el control de agua líquida en alimentos con alta actividad de agua. Estos sistemas consisten en un polímero muy absorbente colocado entre dos láminas. Otra forma de controlar la humedad consiste en el uso de desecadores que utilizan silica gel, óxido de calcio y arcillas (*Suppakul et al., 2003*).

e) Liberadores de sistemas antimicrobianos

Los sistemas antimicrobianos son sistemas capaces de liberar sustancias que actúan de forma efectiva sobre los microorganismos que influyen negativamente sobre los alimentos envasados, algunos ejemplos comerciales se citan en el Cuadro 8. Los compuestos con acción antimicrobiana utilizados son: etanol, dióxido de carbono, dióxido de azufre, dióxido de cloro, ácidos orgánicos, aceites esenciales, compuestos quelantes (EDTA), metales (plata), enzimas (glucosa oxidasa, muramidasa), bacteriocinas, antibióticos y fungicidas (*AIMPLAS, 2006*). Los envases antimicrobianos han tenido relativamente poco éxito comercial excepto en Japón donde la plata es el agente antimicrobiano más común incorporado en plásticos. Los envases antimicrobianos se puede dividir en: los que contienen un sistema antimicrobiano que migra intencionadamente a la superficie del

alimento, y los que son efectivos contra el crecimiento en la superficie del alimento sin migración intencionada del agente activo al alimento (*Kerry et al., 2006*). Las aplicaciones potenciales para películas antimicrobianas incluyen carne, pescado, aves, pan, queso, frutas y vegetales (*Vermeiren et al., 1999*).

Cuadro 8. Sistemas antimicrobianos comerciales.

FORMATO	NOMBRE COMERCIAL	FABRICANTE
Concentrado	AglON™	AglON Technologies LLC (USA)
	Apacider-A®	Sangi Co. (Japan)
	MicroFree™	DuPont (U.S.A.)
	Microban®	Microban Products (U.S.A.)
	Novaron®	Milliken Co. (U.S.A.)
	Sanitized®	Sanitized AG / Clariant (Switzerland)
	Surfacine®	Surfacine Development Co. (U.S.A.)
	Ultra-Fresh®	Thomson Research Associates (Canada)
	Zeomic®	Shinane New Ceramics Co. (Japan)
Extracto	Citrex™ (Grapefruit seed)	Química Natural Brasileira Ltd. (Brasil)
	Nisaplin® (Nisin)	Integrated Ingredients (U.S.A.)
	Take Guard (Bamboo)	Takex Co. (Japan)
	WasaOuro® (Mustard)	Green Cross Co. (Japan)
Película	MicroGard™	Rhone-Poulenc (U.S.A.)
	Piatech	Daikoku Kasei Co. (Japan)

Fuente: Suppakul et al., 2003.

Las sustancias antimicrobianas incorporadas en los materiales de envase pueden controlar la contaminación microbiana mediante la reducción de la velocidad de crecimiento y el crecimiento máximo de población y/o extender la fase lag del microorganismo, o por la inactivación del microorganismo al contacto (*Quintavalla y Vicini, 2003*).

f) Liberación de antioxidantes

Los antioxidantes son ampliamente utilizados como aditivos alimentarios para evitar la oxidación de lípidos y prolongar la vida de anaquel, principalmente en alimentos deshidratados o sensibles al O₂. Los antioxidantes pueden ser incorporados en películas de plástico para estabilizar al polímero y protegerlo de la degradación, la concentración del antioxidante en las películas poliméricas disminuye durante el almacenamiento debido a la oxidación pero también por la difusión a través del volumen del polímero hasta la

superficie, permitiendo la evaporación del antioxidante. En los Estados Unidos, la industria de cereales ha utilizado papel encerado para la liberación de antioxidantes. El uso de antioxidantes como el BHT en contacto con los alimentos se ha cuestionado, por lo tanto es deseable encontrar antioxidantes más seguros y naturales. Recientemente, la vitamina E y C han sido sugeridas para su integración en películas poliméricas debido a su efecto antioxidante (*Vermeiren et al., 1999*).

g) Liberación y adsorción de olores y sabores

Son sistemas empleados para eliminar efectos indeseables en los alimentos envasados como olor y sabor. Generalmente, la pérdida de sabor en los alimentos disminuye su calidad, sin embargo esta desventaja podría ser usada de una manera positiva para absorber selectivamente olores y sabores indeseables. La incorporación de sabores en los materiales de envase podría utilizarse para minimizar las pérdidas de sabor, mejorando la calidad organoléptica del producto. En cuanto a la absorción de olores, hay dos tipos de olores que pueden ser removidos por los envases activos: aminas y aldehídos, las aminas resultan de la ruptura de proteínas en los músculos de pescado, algunos sobres absorbentes de olores son desarrollados por MINIPAX y STRIPPAX (Multisorb technologies, USA) y ANICO Co. (Japón) los cuales utilizan bolsas hechas con sales ferrosas y ácidos orgánicos como ácido cítrico y ascórbico; los aldehídos son el resultado de la ruptura de los peróxidos en la primera etapa de la autoxidación de grasas y aceites, Dupont Polymers creó una película IXP101 con HDPE, para este fin (*Vermeiren et al., 1999*).

Los sistemas anteriormente mencionados son sólo unas pocas aplicaciones más o menos comerciales del envase activo. El consumidor exige cada vez más calidad alimenticia, lo cual aumenta la demanda de ideas creativas para la industria del envase plástico.

1.5. Nanotecnología

La nanotecnología es la manipulación de la materia a escala nanométrica, es decir, la obtención de partículas a pequeñísima escala, del orden de los nanómetros ($\text{nm}=10^{-9}\text{m}$, milésimas de micrómetros, millonésimas de mm o milmillonésimas de metro), debido a su tamaño, las propiedades de las estructuras y los materiales presentan características muy

diferentes de las que se encuentran en los que se utilizan normalmente (*Moncada, 2007*). Esta disciplina está enfocada a diseñar, controlar y modificar materiales orgánicos e inorgánicos, a través de la miniaturización de componentes a niveles de un submicrón hasta niveles de átomos individuales o moléculas (100nm y 0.1nm) (*Márquez, 2004*). El principio de la nanotecnología consiste en que los materiales con propiedades y funciones conocidas en sus medidas normales presentan otras propiedades útiles en tamaño nanométrico (*Nickols-Richardson, 2007*).

El campo de la nanotecnología alimentaría ha experimentado un crecimiento significativo en los últimos cinco años (*Acosta, 2009*). La innovación a nanoescala en envases activos podría mejorar las propiedades mecánicas y de barrera, la detección de patógenos, las propiedades antimicrobianas, y la estabilidad ante al calor y frío (*Brody et al., 2008*); razón por la cual se ha incrementado su uso en el diseño de ingredientes funcionales como sabores y antioxidantes, orientados a utilizarlos en sistemas de liberación controlada con el objetivo de minimizar concentraciones en alimentos, presentando un impacto potencial en muchos aspectos de la industria alimentaría, como son (*Weiss et al., 2006*):

- Incrementar la seguridad de manufactura, proceso y transporte de productos alimenticios a través de sensores de patógenos y detección de contaminantes.
- Mecanismos para mantener un registro de las condiciones ambientales de un producto en particular durante el transporte.
- Sistemas que proveen la integración de sensores, localización, reporte y control de productos alimenticios (sistemas inteligentes) y el incremento de la eficacia y seguridad del envase durante el procesamiento y transporte del producto.
- Encapsulación y sistemas de liberación, protección y liberación funcional de ingredientes alimenticios en un sitio específico de acción.

El área de nanomateriales destinados a la industria de alimentos y productos farmacéuticos es uno de los sectores de mayor potencialidad para aplicaciones industriales. Los polímeros (plásticos) pudieran presentar diferentes valores de permeabilidad al vapor de agua/gases, para atender los requisitos de preservación de frutas, verduras, bebidas, etc., se podría

obtener materiales poliméricos con mayor resistencia a la luz y un incremento en sus propiedades mecánicas y térmicas. Estas modificaciones en los materiales pueden significar aumentos en el tiempo de almacenamiento del producto, menor pérdida de las características químicas, físicas, organolépticas, además de facilitar el transporte (*Moncada, 2007*).

La facilidad que presentan los polímeros de modificar sus propiedades es amplia, algunas formas de modificarlos son las reacciones de copolimerización y funcionalización, y en los últimos años, los nanocompuestos. Un nanocompuesto es un material compuesto por dos o más componentes, de los cuales el de mayor porcentaje se denomina matriz (polímero) y el de menor porcentaje, carga (nanopartícula), la cual debe estar homogéneamente dispersa y en tamaño nanométrico (*Moncada, 2007*).

En recientes estudios se ha reportado que algunas películas de nanocompuestos preparados con cierta nanoarcilla modificada orgánicamente, tienen función antimicrobiana, esta propiedad fue atribuida a los grupos amonio cuaternarios de las arcillas modificadas orgánicamente. Las películas de nanocompuestos antimicrobianos mejoraron sus propiedades mecánicas y de barrera, presentando potencial para su uso en materiales de envase (*Rhim, et al., 2009*).

Por otra parte Bayer ha producido películas plásticas y recubrimientos de nanocompuestos transparentes llamados Durethan, las cuales contienen nanopartículas de arcilla dispersas en el plástico que bloquean el paso de oxígeno, bióxido de carbono y humedad. Las nanopartículas actúan como obstáculo impermeable a los procesos de difusión, alargan la vida de anaquel mejorando la calidad del producto. El envase final es también considerablemente más ligero, fuerte y más resistente al calor. Por combinación de nanocompuestos y absorbentes de oxígeno, se ha desarrollado una nueva familia de nylon de barrera para uso en multicapa y botellas PET. Esta tecnología también se ha aplicado en el área de nanocompuestos biodegradables para envases alimenticios (*Brody et al., 2008*).

Los materiales nanoestructurados se pueden obtener de dos maneras: una denominada “top down”, en la cual las nanoestructuras se esculpen sobre un bloque de material, y otra llamada “bottom up”, donde los materiales nanoestructurados se obtienen a partir de nanopartículas (Moncada, 2007). En la Figura 3 se presentan las aplicaciones de la nanotecnología en la industria alimentaria.

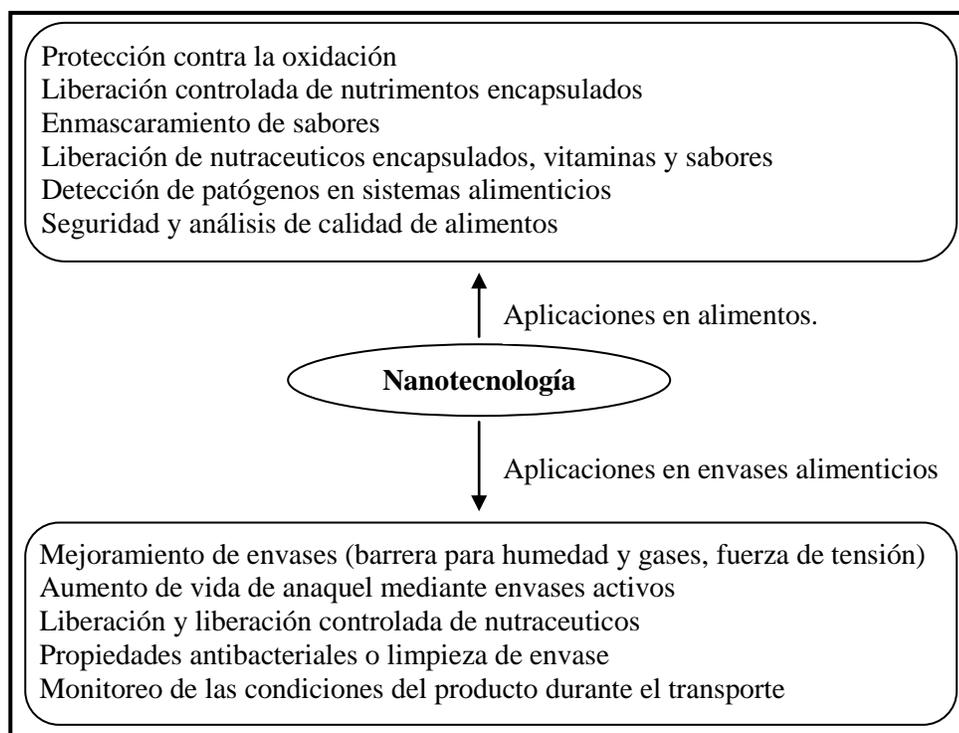


Figura 3. Aplicaciones potenciales de la nanotecnología en la industria alimenticia (Sozer y Kokini, 2008).

1.5.1. Nanopartículas lipídicas sólidas (NLS)

Desde mediados de 1990 la atención de diferentes grupos de investigadores se ha enfocado en nanopartículas hechas de lípidos sólidos, llamadas nanopartículas lipídicas sólidas (NLS). Las nanopartículas lipídicas sólidas (NLS) son partículas hechas de lípidos sólidos (a temperatura ambiente) y estabilizadas por surfactantes. Las NLS presentan una excelente estabilidad física, protección del compuesto activo evitando su degradación, liberación controlada (rápida o sostenida) dependiendo del modelo de incorporación, buena tolerancia

y acción en el sitio específico. La desventaja potencial es la capacidad de carga insuficiente, la expulsión de la sustancia activa durante el almacenamiento y el alto contenido de agua de las dispersiones entre el 70-99.9% (*Wissing et al., 2004*).

Las nanopartículas pueden ser clasificadas en dos familias, nanoesferas y nanocápsulas. Las nanocápsulas son sistemas vesiculares en los cuales el compuesto activo está contenido en una cavidad oleosa o acuosa, la cual está rodeada de una membrana polimérica; mientras, las nanoesferas son sistemas coloidales sólidos formados por una densa matriz polimérica (biodegradable o no) en la que un activo puede ser dispersado, adsorbido o unido químicamente (*De la Cruz, 2010*).

Los ingredientes generales para elaborar NLS incluyen lípidos sólidos, emulsificantes y agua. El término lípido incluye triglicéridos, glicéridos parciales, ácidos grasos, esteroides y ceras. Todas las clases de emulsificantes (con respecto a la carga y peso molecular) han sido usados para estabilizar la dispersión lipídica, previniendo la aglomeración de partículas. La ventaja de las NLS es que la matriz lipídica está hecha de lípidos fisiológicos los cuales disminuyen el peligro de causar una toxicidad aguda o crónica (*Mehnert y Mäder, 2001*).

Las NLS consisten en una estructura de lípido sólido con el compuesto activo, como se muestra en la Figura 4. Una capa de emulsificante estabiliza la partícula, la cual puede consistir en uno o una mezcla de emulsificantes. En general el uso de lípidos sólidos en vez de lípidos líquidos es para incrementar el control sobre la liberación y estabilidad del compuesto incorporado, ya que la movilidad del compuesto puede ser controlada por el estado físico de la matriz lipídica (*Weiss et al., 2008*).

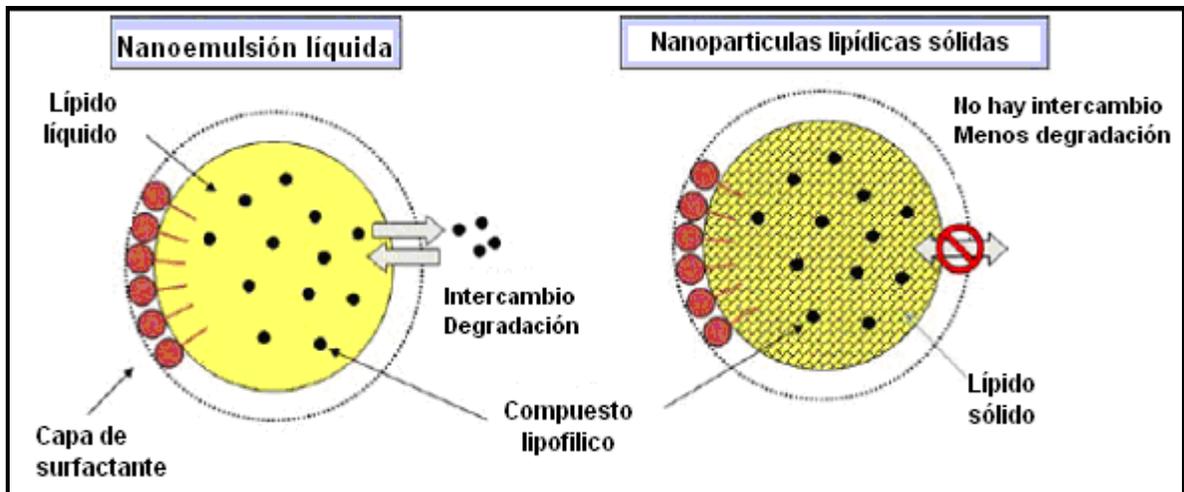


Figura 4. Estructura de nanoemulsiones líquidas y NLS (Weiss et al., 2008).

La composición lipídica de las NLS define el método de elaboración e influye en la capacidad de carga del compuesto activo, la estructura, el tipo de cristal generado en el proceso de cristalización, la estabilidad y en las características de liberación del compuesto activo. Mientras que el emulsificante juega un papel importante en el proceso de cristalización, en el tamaño de la partícula y en la estabilidad de la dispersión debido a que proporciona la fuerza de repulsión suficiente para evitar el contacto entre partículas que conducen a la floculación y coalescencia (Weiss et al., 2008).

Es necesaria una adecuada caracterización de la nanodispersión lipídica sólida para el control de la calidad del producto. Sin embargo, la caracterización de NLS es un serio desafío debido a la medida coloidal de las partículas y la complejidad del sistema, el cual incluye también fenómenos dinámicos. Los siguientes parámetros son importantes debido a que tienen un impacto directo en la estabilidad y cinética de liberación (Mehnert y Mäder, 2001):

1. Tamaño de partícula y potencial zeta
2. Grado de cristalización y modificación de lípidos
3. Coexistencia de estructuras coloidales adicionales (micelas, liposomas, compuesto activo-nanopartícula) y la escala de tiempo del proceso de distribución.

Cuando se formula una suspensión se debe de tener un tamaño de partícula adecuado y garantizar que se mantenga. Es importante señalar que las partículas mayores a 5 μm ocasionan una textura desagradable por lo tanto se requieren partículas de menor tamaño. Además la disminución del tamaño de partícula reduce la velocidad de sedimentación (*Jiménez y López, 2009*).

La medida del potencial zeta permite predecir la estabilidad durante el almacenamiento de una dispersión coloidal. Es uno de los parámetros fundamentales que controlan la interacción de las partículas en suspensión, cuando las partículas con carga semejante se aproximan entre ellas, se repelen dependiendo del equilibrio entre las fuerzas de atracción experimentadas en todos los cuerpos, y las fuerzas de repulsión determinadas por la magnitud del potencial en la capa de deslizamiento. El potencial Z es el potencial en la capa de deslizamiento, las partículas interactúan de acuerdo al potencial en esta capa (*Jiménez y López, 2009*).

En general la agregación de partículas es menor cuando las partículas están cargadas, poseen un potencial zeta elevado, debido a la repulsión eléctrica (*Mehnert y Mäder, 2001*). La estabilidad física y química de las NLS está gobernada por la capacidad de la suspensión de NLS para mantenerse homogénea (estabilidad de la suspensión) y por la capacidad de la matriz cristalina de resistir la recristalización (estabilidad de la matriz), además de los fenómenos típicos de las emulsiones como floculación, sedimentación, cremación y coalescencia (*Weiss et al., 2008*).

1.5.2. Producción de nanopartículas lipídicas sólidas

Para la producción de dispersiones de nanopartículas lipídicas sólidas existen varios métodos, entre los cuales destacan la homogenización a alta presión (en frío y en caliente), microemulsion y emulsificación–evaporación.

Homogenización a alta presión (*High pressure homogenisation HPH*), diseñado para temperaturas elevadas (*hot HPH*, homogenización en caliente) o a temperatura ambiente

(*cold HPH*, homogenización en frío). En ambos casos, el paso previo involucra la incorporación del compuesto activo por disolución o dispersión de este en el lípido (en estado líquido) (*Mehnert y Mäder, 2001; Quintanar et al., 2005*). La medida de la partícula se obtiene por cavitación y turbulencia (*Wissing et al., 2004*).

La homogenización en caliente se lleva a cabo a temperaturas por arriba del punto de fusión del lípido (*Mehnert y Mäder, 2001*), el lípido se derrite y se combina con el compuesto activo y con una solución acuosa de surfactante a la misma temperatura. La pre-emulsión caliente se forma por agitación a alta velocidad, posteriormente ésta se procesa a temperatura controlada en un homogenizador de alta presión, generalmente un máximo de tres ciclos a 500 bar son suficientes (*Wissing et al., 2004*).

La homogenización en frío es un proceso para compuestos activos lábiles o hidrofílicos, el lípido y el compuesto activo se derriten juntos y se sumergen rápidamente en nitrógeno líquido formando micropartículas lipídicas sólidas. La pre-suspensión se forma por agitación a alta velocidad de las partículas en una solución acuosa de surfactante frío. Esta pre-suspensión se homogeniza en cinco ciclos a 500 bar a temperatura ambiente formando NLS (*Wissing et al., 2004*). Este método fue diseñado para evitar los problemas de degradación del compuesto activo por la temperatura, distribución del compuesto activo dentro de la fase acuosa durante la homogenización y la complejidad de la cristalización de la nanoemulsión (*Mehnert y Mäder, 2001; Muller et al., 2000*).

En general, las temperaturas altas dan como resultado tamaños de partícula más pequeños debido a la disminución de la viscosidad de la fase interna. Sin embargo el uso de altas temperaturas también incrementa la velocidad de degradación del compuesto activo (*Mehnert y Mäder, 2001*).

Gasco y colaboradores desarrollaron técnicas de preparación de NLS basadas en la dilución de microemulsiones (*Mehnert y Mäder, 2001*). Para la producción de NLS vía microemulsiones, una microemulsión caliente se prepara por agitación a 65-70°C; posteriormente esta se dispersa por agitación en un exceso de agua fría a 2-3°C con una

relación de 1:25 y 1:50 (*Wissing et al., 2004*), de acuerdo a la literatura, la estructura de la partícula ya está contenida en la microemulsión, por lo tanto no requiere más energía (*Mehnert y Mäder, 2001*). El exceso de agua puede eliminarse por ultra-filtración o liofilización para incrementar la concentración de partículas (*Wissing et al., 2004*).

En la preparación por emulsificación- evaporación o difusión de un solvente, el lípido se disuelve en agua junto con un solvente orgánico inmiscible (por ejemplo tolueno o cloroformo), el cual se emulsifica en una fase acuosa antes de la evaporación del disolvente a baja presión. Después de la evaporación del disolvente, el lípido precipita formando NLS. Este método presenta ventajas cuando el compuesto activo es altamente termolábil ya que no utiliza temperaturas altas, sin embargo, presenta residuos del disolvente en la dispersión final (*Wissing et al., 2004*).

1.5.3. Modelos de incorporación de compuestos activos en NLS

Hay básicamente tres modelos para la incorporación de compuestos activos en NLS (*Müller et al., 2002; Muller et al 2000*):

1. Modelo de la matriz homogénea.
2. Modelo del cascarón enriquecido con el compuesto activo
3. Modelo del corazón enriquecido con el compuesto activo.

La estructura obtenida está en función de la formulación (lípido, compuesto activo, surfactante) y de las condiciones de producción (homogenización en frío o en caliente). La matriz homogénea del compuesto activo disperso es obtenida cuando se aplica la homogenización en frío y cuando se incorpora un compuesto activo muy lipofílico en las NLS con el método de homogenización en caliente. En el método de homogenización en frío, el volumen de lípido contiene el compuesto activo disuelto en forma dispersa, la ruptura mecánica por la homogenización a alta presión conduce a que las nanopartículas tengan una estructura de matriz homogénea, de igual forma sucede en el método de homogenización en caliente durante el proceso de refrigeración (*Müller et al., 2002*).

El modelo del cascarón enriquecido con el compuesto activo puede obtenerse cuando la separación de fase ocurre durante el proceso de enfriamiento de la gota de lípido líquido a la formación de NLS. El lípido puede precipitar primero formando una estructura libre del compuesto activo, al mismo tiempo, la concentración del compuesto activo en el lípido líquido se incrementa continuamente durante el proceso de formación del cascarón de lípido (Müller *et al.*, 2002).

El modelo del corazón enriquecido con el compuesto activo puede formarse cuando el compuesto activo comienza a precipitar primero y el cascarón tendrá menos compuesto activo. Esto conduce a una membrana de liberación controlada gobernada por la segunda ley de Fick. Los tres modelos propuestos que se muestran en la Figura 5, representan modelos ideales, por lo que se considera que puede haber una mezcla de ellos. La estructura formada depende de la naturaleza química del compuesto activo y sus posibles interacciones (Müller *et al.*, 2002).

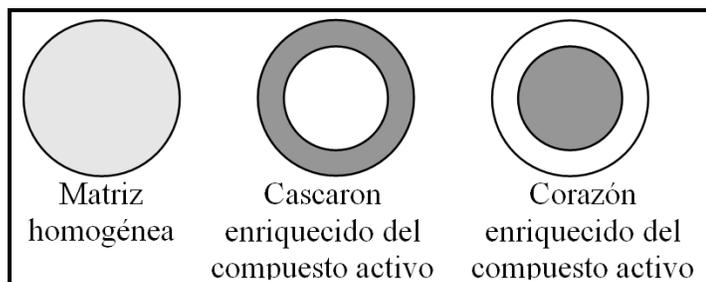


Figura 5. Modelos de incorporación de un compuesto activo en NLS (Müller *et al.*, 2002).

1.5.4. Sistema de liberación controlada

El objetivo de los sistemas de liberación controlada para aplicaciones en envases activos, es transferir un compuesto activo de interés, del transportador polimérico al alimento con la finalidad de mantener una determinada concentración del compuesto activo en el envase alimenticio por un periodo de tiempo (Buonocore *et al.*, 2003a; 2003b).

En la mayoría de los sistemas de liberación controlada, el agente activo, se introduce en el interior de lo que se denomina transportador, siendo éste normalmente un material polimérico. La velocidad de liberación del compuesto activo está prácticamente controlada por las propiedades del sistema de liberación y las características del medio en el que se va a liberar (Sáez *et al.*, 2004). La liberación del agente activo se produce por difusión a través de la matriz polimérica hacia un ambiente externo. Si el proceso de liberación es continuo, la cantidad de compuesto activo dentro de la matriz polimérica normalmente disminuye en función del tiempo, como se esquematiza en la Figura 6. Los sistemas de liberación controlada ofrecen la posibilidad de conseguir niveles constantes del compuesto activo en el sistema de interés, como se muestra en la Figura 7 (Escobar *et al.*, 2002).

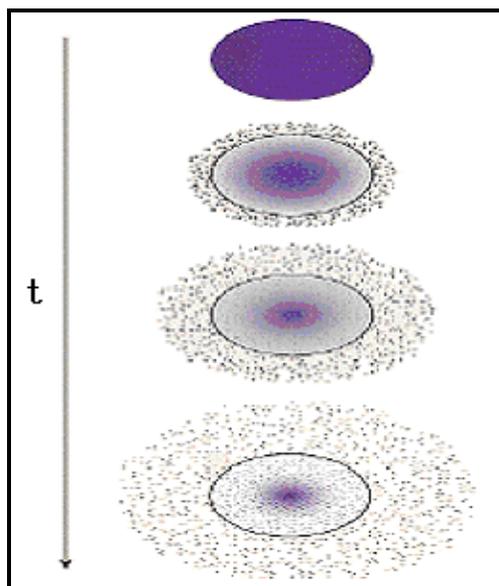


Figura 6. Representación de un sistema de liberación controlada de un compuesto activo en función del tiempo (Escobar *et al.*, 2002).

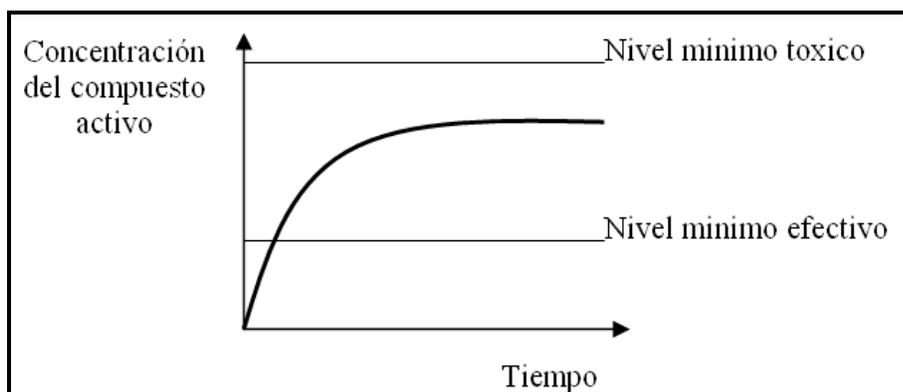


Figura 7. Sistema de liberación controlada (Escobar *et al.*, 2002).

El concepto de liberación controlada para aplicaciones en envases alimenticios lo aplicaron por primera vez Han y Floros (1998). Ellos sugirieron controlar la cinética de liberación usando una estructura multicapa la cual incluía una película exterior de barrera, una película matriz que contiene el agente activo y una película control. Con base en el trabajo de Han y Floros, Buonocore et al. (2005) desarrolló dos películas multicapas las cuales consisten en dos capas de control externas y en una capa interna que contiene el agente activo. El mismo grupo de investigación ha intentado regular la cinética de liberación de compuestos activos cambiando el grado de unión de la matriz polimérica (*Gemili et al., 2009*).

Los aditivos funcionales utilizados en alimentos, para los cuales la liberación controlada puede ser de utilidad durante el proceso, consumo o en el cuerpo humano, son: conservadores, antioxidantes, agentes oxidantes, ácidos, álcalis, buffers, colores, sabores, edulcorantes, nutrientes y enzimas (*Luykx et al., 2008*).

1.5.4.1. Modelos matemáticos empíricos y teóricos

La liberación de fármacos ha sido frecuentemente estudiada en el pasado debido a su importancia en el campo farmacéutico, varios de estos trabajos se han enfocado en el estudio y la modelación del comportamiento de hinchamiento y disolución del mecanismo de liberación en aplicaciones farmacéuticas. Sin embargo, los resultados obtenidos no pueden ser transferidos a los sistemas de liberación controlada para aplicaciones en envases activos, debido a que los fenómenos involucrados son diferentes: la matriz polimérica no se disuelve durante la liberación del compuesto activo. Aunque existen varios estudios sobre películas antimicrobianas, éstos se han restringido a casos de liberación del compuesto activo de matrices poliméricas hidrofóbicas o moderadamente hidrofílicas (*Buonocore et al., 2003b*).

Los mecanismos cinéticos más importantes que regulan la velocidad de liberación controlada de un compuesto activo son la *difusión*, el *hinchamiento* y la *erosión*. Los mecanismos de difusión pueden describirse utilizando la segunda ley de Fick, si se considera que el transporte es unidimensional, la expresión matemática es sencilla, pero

sólo se puede aplicar a sistemas de liberación tipo láminas o planos. Para el caso donde la matriz del polímero se expande, se debe tener en cuenta modelos matemáticos más complejos aplicados en tres dimensiones (*Andreetta, 2003*).

Otro tema a considerar es la difusividad del sistema, es decir si la constante de difusión depende o no de las características del polímero. En aquellos casos que la matriz tiene poca interacción con el fluido ingresante y se expande muy poco, la difusión del compuesto activo dependerá del fluido entrante al sistema y no de la concentración del polímero en la matriz. Para el caso donde la matriz tenga una fuerte interacción con el fluido que ingresa, la expansión del mismo dependerá de sus propiedades fisicoquímicas. Por lo tanto la difusividad del compuesto activo será función del fluido ingresante y de las características de hinchamiento del polímero. Por lo tanto la aplicación de la segunda ley de Fick es más realista (*Andreetta, 2003*).

Antes de pasar al desarrollo de las ecuaciones que tienen en cuenta los procesos de liberación controlada se debe hacer una breve mención de lo que se considera compuesto activo muy o poco soluble (*Andreetta, 2003*).

- Compuestos muy solubles (> 5 mg/ml): la disolución del compuesto dependerá del tiempo que tarda el disolvente (agua) en penetrar e hinchar la matriz polimérica.
- Compuestos pobremente solubles (< 0.5 mg/ml): en este caso la liberación dependerá de la erosión (o ruptura) del núcleo, ya que el agua que penetra e hincha el polímero no es suficiente para solubilizar el compuesto activo.
- Compuestos parcialmente solubles (entre 0.5 y 5 mg/ml): existe un comportamiento intermedio entre las anteriores, es decir, la velocidad de liberación dependerá de la velocidad de infiltración e hinchamiento de la matriz y de la velocidad de erosión del núcleo matricial.

Respecto de los modelos matemáticos, los que se presentan a continuación, son los más utilizados en el área farmacéutica, sin embargo, se deben elegir aquellos que mejor representen los mecanismos de liberación que se deseen estudiar.

a) Ecuación de Higuchi

Higuchi publicó en 1961 probablemente la más famosa y frecuente ecuación matemática utilizada para describir la velocidad de liberación controlada de un compuesto activo en un sistema matricial. Si bien luego fue modificada y extendida para diferentes geometrías y características de las matrices, como por ejemplo las porosas, la ecuación básica del modelo propuesto es la siguiente:

$$Mt = A[D.(2C_o - C_s).C_s.t]^{1/2} \text{ para } C_o > C_s \quad \text{Ec. 1}$$

La ecuación (1), se expresa también como la fracción de masa liberada:

$$\frac{Mt}{M_\infty} = k.t^{1/2} \quad \text{Ec. 2}$$

siendo $k = [D.(2C_o - C_s).C_s]^{1/2}$, la constante de velocidad, donde Mt es la cantidad absoluta de compuesto activo liberado al tiempo t , A el área superficial del sistema de liberación controlada, expuesto al medio de liberación, D es el coeficiente de difusión del compuesto activo en el medio, matriz polimérica, C_o es la concentración inicial del compuesto activo en el sistema matricial, C_s es la solubilidad del compuesto activo en el medio polimérico, M_∞ la cantidad total del compuesto activo liberado a tiempo infinito, la cual deberá corresponder a la cantidad total incorporada dentro del sistema a $t = 0$ y k es una constante que tiene en cuenta las variables de diseño del sistema (Siepmann y Peppas, 2001). Las condiciones que se deben tener en cuenta para que se cumpla este modelo son las siguientes:

- a) La concentración inicial del compuesto activo en el sistema es mucho mayor que la solubilidad del compuesto activo en el mismo (condición de estado pseudo-estacionario-condición sink)
- b) El análisis matemático se basa en una difusión unidimensional (de esta manera despreciamos efectos de contorno).

- c) El tamaño de partícula del compuesto activo suspendida en el sistema es tal, que el diámetro de la misma no es significativo frente al espesor del sistema.
- d) Es despreciable el hinchamiento y disolución del polímero.
- e) La difusividad del compuesto activo es constante.
- f) En todo el proceso de liberación se mantiene la condición *sink*.

Como vemos, la ecuación de Higuchi tiene fuertes limitaciones en la interpretación de los procesos de liberación controlada, sin embargo su gran simplicidad la hace muy utilizada. Se podría decir que este modelo se puede aplicar con mayor exactitud a aquellas matrices unidimensionales tales como películas de polímeros poco solubles que no sufran hinchamiento (*Siepmann y Peppas, 2001*).

La proporcionalidad entre la fracción de masa y la raíz cuadrada del tiempo, también puede derivarse de la segunda ley de Fick bajo ciertas condiciones, por ejemplo, considerar la matriz polimérica como un modelo unidimensional (una sola dirección), con condiciones iniciales $C_0 < C_s$ (solución monolítica) y el coeficiente de difusión del compuesto activo constante (D) (*Siepmann y Peppas, 2001*).

b) Ley de la Potencia

En este modelo la dependencia de la velocidad de liberación con el tiempo es igual a:

$$\frac{Mt}{M_{\infty}} = k \cdot t^n \quad \text{Ec. 3}$$

donde k es una constante que incorpora características estructurales y geométricas del mecanismo y n , es el exponente de liberación, indicando de acuerdo al valor numérico que tome, cuál es el mecanismo de liberación que ocurre. Esta ecuación puede verse como el resultado de la combinación de dos procesos aparentemente independientes, uno debido al transporte del compuesto activo que obedece a las leyes de Fick y el otro al hinchamiento de la matriz (expansión dinámica), que involucra a la transición de un estado semirígido a otro más flexible, llamado “transporte-caso II” (*Siepmann y Peppas, 2001*).

Cuando $n=1$, la ecuación corresponde a una cinética de liberación de orden cero. En este caso se dice que hay un “hinchamiento controlado” en la liberación del compuesto activo. El mecanismo que prevalece en este tipo de formulación es el que corresponde al caso II de transporte en polímeros. Este mecanismo interpreta que la relajación de la matriz ocurre cuando el agua se embebe en el polímero, siendo esta la que controla la velocidad de liberación. El agua en este caso actúa como plasticida, decreciendo la temperatura de transición vítrea T_g . Cuando T_g es igual a la temperatura del sistema de liberación, las cadenas de polímero sufren la transformación de un estado cristalino a uno del tipo más flexible, con incremento del volumen del gel (volumen de expansión) y aumento de la movilidad. El valor $n = 0.5$ indica que el mecanismo principal de la liberación es la difusión. Cuando n está entre 0.5 y 1, existirán los dos mecanismos y se dice que el fenómeno de transporte es anómalo. Los valores de 0.5 y 1, son para geometrías del tipo película o pastillas. Para geometría esférica y cilíndrica, los valores de n son diferentes, como se muestra en el Cuadro 9 (Siepmann y Peppas, 2001).

Cuadro 9. Exponencial “n”.

PELÍCULAS	CILINDRO	ESFERA	MECANISMOS DE LIBERACIÓN
0.5	0.45	0.43	Difusión Fickiana
$0.5 < n < 1$	$0.45 < n < 0.89$	$0.43 < n < 0.85$	Difusión anómala
1	0.89	0.85	Transporte Caso II

Fuente: Andretta, 2003; Siepmann y Peppas, 2001.

La velocidad de disolución de un compuesto activo en un sistema matricial de liberación controlada depende de dos aspectos fundamentales: la difusividad del compuesto en el medio y la dependencia de ésta con la concentración del polímero. La interpretación de dichos fenómenos fisicoquímicos implica el utilizar modelos matemáticos que tengan en cuenta ambos efectos (Andretta, 2003).

c) *Modelo teórico*

Gemili y colaboradores (2009) desarrollaron una película antimicrobiana de liberación controlada incorporando lisozima en acetato de celulosa y calcularon la velocidad de liberación de lisozima en películas con diferentes formulaciones.

El coeficiente de liberación del compuesto activo en la película se determinó combinando la cinética de liberación con los modelos matemáticos. Durante un experimento de liberación típico, una película con un espesor L se coloca en un volumen definido de solución con agitación. Si se considera que no hay reacción química entre el compuesto activo y la película, la transferencia de masa en la película se lleva a cabo solo por difusión y el coeficiente de difusión del compuesto activo en la película, D , es constante, entonces la segunda ley de Fick es usada para describir el cambio en la concentración del compuesto activo en la película con respecto al tiempo y posición (*Gemili et al., 2009*):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Ec. 4}$$

Una solución de esta ecuación fue presentada por Crank (1975). Es una forma de expresar la relación entre la cantidad total del compuesto activo desorbido de la película a cualquier tiempo t , M_t , y la cantidad desorbida en el equilibrio, M_∞ , la solución es:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \alpha (1+\alpha)}{1+\alpha + \alpha^2 q_n^2} \exp\left(-\frac{D q_n^2 t}{L^2}\right) \quad \text{Ec. 5}$$

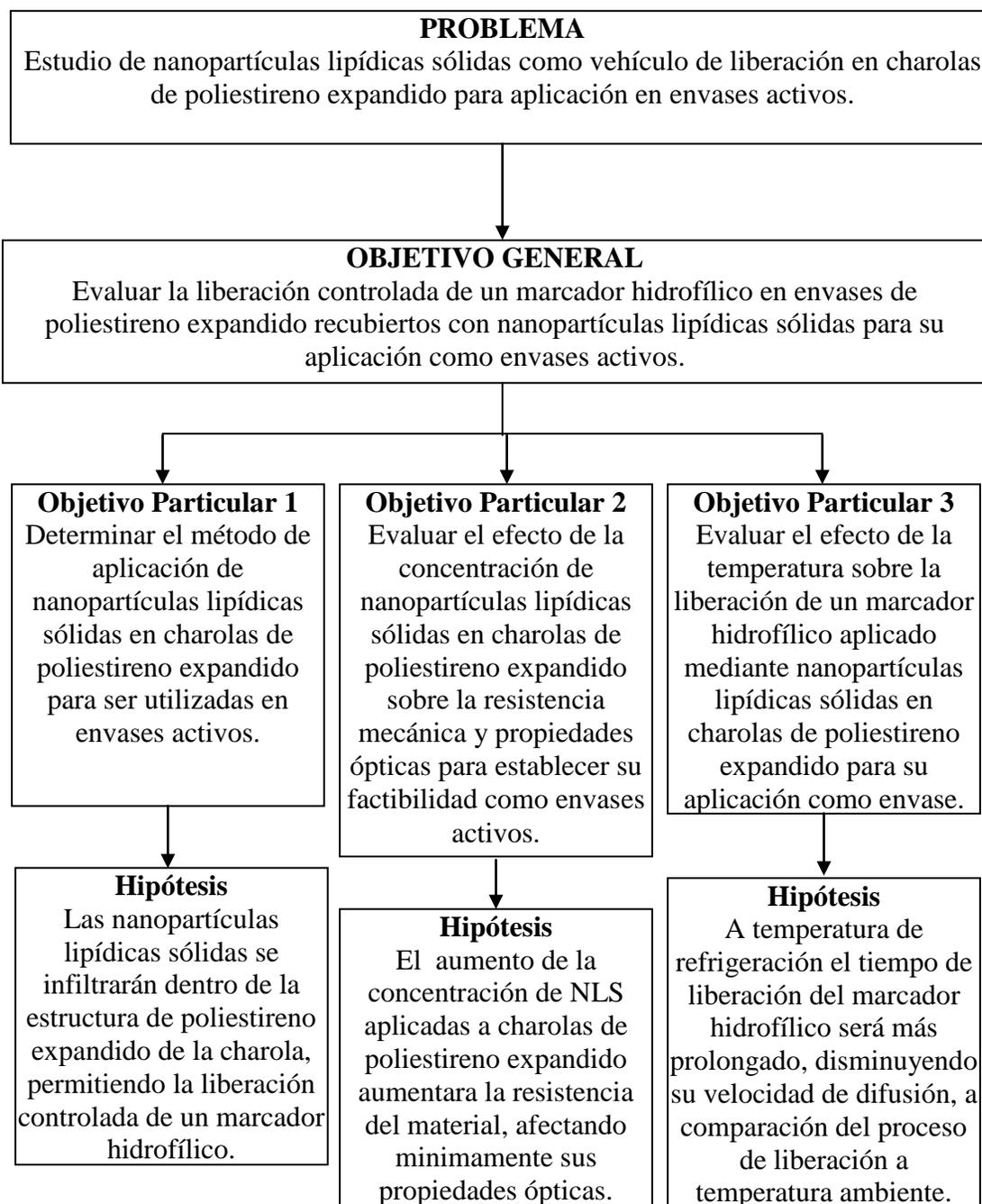
Donde $\alpha = a/KL$ y q_n son las raíces positivas de la $\tan q_n = -\alpha q_n$ como una función de q_n . El coeficiente de difusión del compuesto activo en la película en el estudio de Gemili y colaboradores, se determinó minimizando la diferencia entre la ecuación 5 y las curvas experimentales.

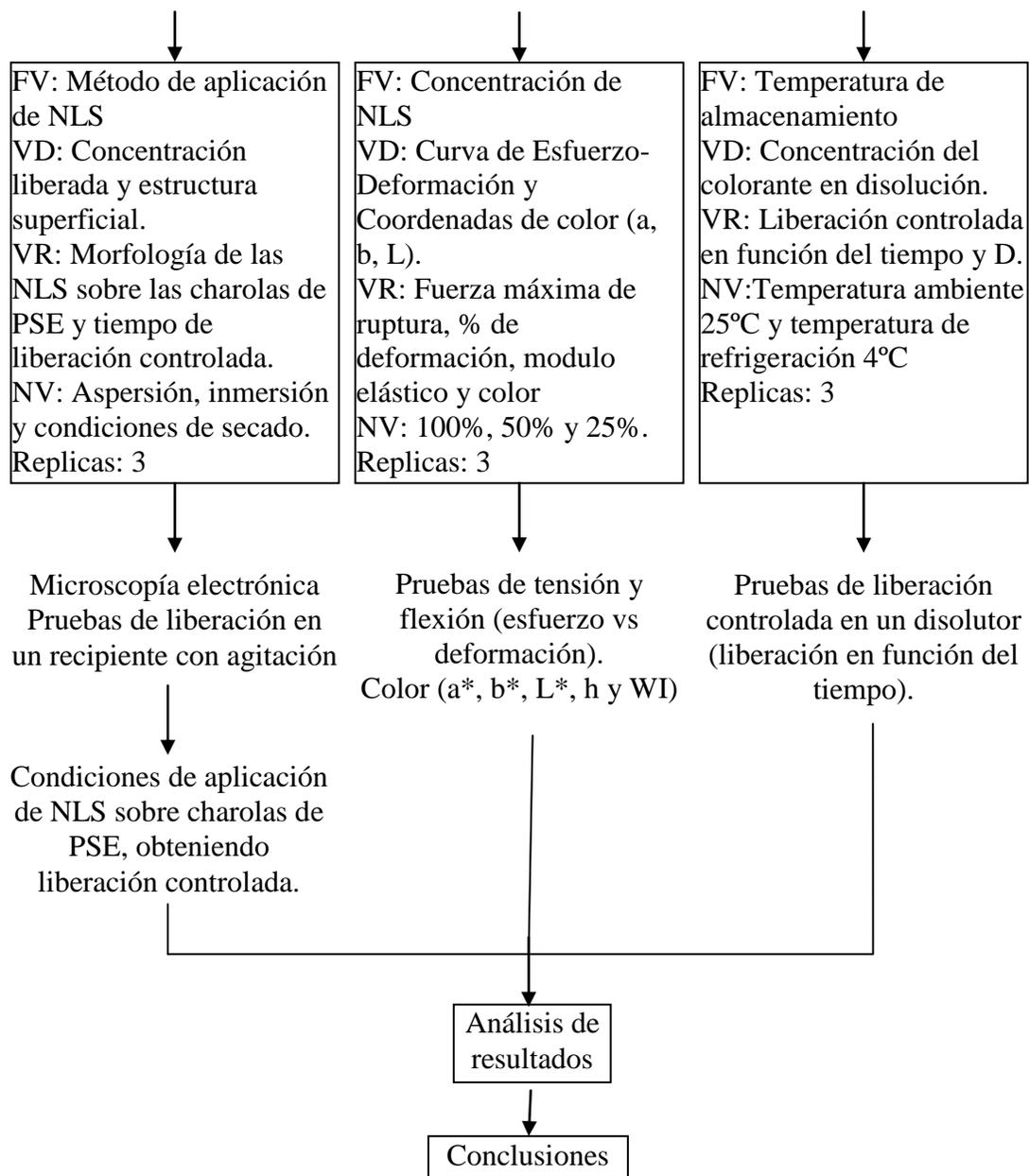
Debe aclararse que la segunda ley de Fick dada en la ecuación 4 es válida para un medio isotrópico en el cual la estructura y las propiedades de difusión son las mismas en todas las direcciones. Crank (1975) ha mostrado que la ec. 4 puede utilizarse para determinar la velocidad de difusión en un medio anisotrópico si la dirección de difusión se elige en el eje principal (*Gemili et al., 2009*).

Los modelos de liberación controlada más simples no tienen en cuenta la totalidad de los procesos y no pueden predecir con exactitud los fenómenos de liberación, pero son muy útiles por ejemplo cuando son empleados en nuevos compuestos activos de liberación controlada, o bien cuando son parte de estudios más amplios. En estos casos son suficientes los modelos empíricos o semiempíricos. Por el contrario, si se busca información más detallada en cuanto a las propiedades de la velocidad de liberación, se deben elegir mecanismos más complejos y por lo tanto utilizar métodos matemáticos más exactos (*Andreetta, 2003*).

2. METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN EXPERIMENTAL

2.1. Cuadro metodológico





2.2. Definición de objetivos

Problema

Estudio de nanopartículas lipídicas sólidas como vehículo de liberación en charolas de poliestireno expandido para aplicación en envases activos.

Objetivo general

Evaluar la liberación controlada de un marcador hidrofílico en envases de poliestireno expandido recubiertos con nanopartículas lipídicas sólidas para su aplicación como envases activos.

Objetivo Particular 1: Determinar el método de aplicación de nanopartículas lipídicas sólidas en charolas de poliestireno expandido para ser utilizadas en envases activos.

Las NLS son una entidad de aproximadamente 100 nm o menos, su pequeño tamaño, en combinación con su composición química y la estructura superficial brinda características únicas y un gran potencial (*Nickols-Richardson, 2007*). Un tamaño pequeño significa tener un área superficial grande, cual es deseable para una mejor absorción de agua y liberación de compuestos activos (*Sanguansri y Augustin, 2006*), además la medida manométrica de las partículas favorece su inserción en materiales porosos.

Hipótesis: Las nanopartículas lipídicas sólidas se infiltrarán dentro de la estructura de poliestireno expandido de la charola, permitiendo la liberación controlada de un marcador hidrofílico.

Objetivo Particular 2: Evaluar el efecto de la concentración de nanopartículas lipídicas sólidas en charolas de poliestireno expandido sobre la resistencia mecánica y propiedades ópticas para establecer su factibilidad como envases activos.

Se han reportado nanocompuestos con resistencia a la temperatura, propiedades de barrera, propiedades ópticas y propiedades de reciclaje. Conduciendo al desarrollo de una gran variedad de polímeros reforzados con nanopartículas, los cuales típicamente contienen menos del 5% p/p de nanopartículas, suficientes para cambiar las propiedades del material de envase (*Chaudry et al., 2009; Sorrentino et al., 2007*).

Hipótesis: El incremento de la concentración de NLS aplicadas a charolas de poliestireno expandido aumentara la resistencia del material, afectando minimamente sus propiedades ópticas.

Objetivo Particular 3: Evaluar el efecto de la temperatura sobre la liberación de un marcador hidrofílico aplicado mediante nanopartículas lipídicas sólidas en charolas de PSE para su aplicación como envase activo.

La temperatura de almacenamiento puede afectar la actividad de un compuesto activo, generalmente cuando la temperatura de almacenamiento aumenta acelera la migración del compuesto activo en el material de envase. La velocidad de liberación del compuesto activo tiene que diseñarse para mantener la concentración a un valor mayor que la concentración crítica. (*Quitavalla y Vicini, 2002*).

Hipótesis: A temperatura de refrigeración el tiempo de liberación del marcador hidrofílico será más prolongado, disminuyendo su velocidad de difusión, comparado con el proceso de liberación a temperatura ambiente.

2.3. Identificación de variables.

Para evaluar la capacidad de las NLS como vehículo de liberación se estudió el método de aplicación, la variación de concentración y el efecto de la temperatura en el proceso de liberación, como se muestra en el Cuadro 10.

Cuadro 10. Identificación y definición de variables.

Factores de variación	Niveles de variación y no. de réplicas.	Variable dependiente	Variable de respuesta	Métodos, técnicas e instrumentos
Método de aplicación de NLS.	- Aspersión - Inmersión - 3 Replicas c/u	- Estructura superficial - Tiempo de difusión del colorante	-Morfología de recubrimiento - Concentración liberada	- Microscopía Electrónica (SEM) -Recipiente de disolución y espectrofotómetro
Concentración de nanopartículas	- 100 % NLS - 50% NLS - 25% NLS - 3 Replicas c/u	-Curva de Fuerza-Deformación. - Coordenadas de color (a, b y L)	- Fuerza máx, módulo de Young, tenacidad, tracción, tensión en la carga mínima y desplazamiento mínimo. -Color	- Texturómetro - Colorímetro
Temperatura de liberación	- Temperatura de refrigeración (4°C) - Temperatura Ambiente - 3 Replicas c/u	- Concentración del colorante	-Curvas de liberación en función del tiempo.	- Recipiente de disolución y espectrofotómetro.

a) Justificación de variables

Los factores que afectan la interacción producto-envase son: las características del alimento, la morfología y polaridad del polímero, y factores ambientales como la temperatura, presión y humedad relativa. Se sabe que la permeabilidad de un material tiene una relación directamente proporcional a la temperatura, afectando sus propiedades de barrera. Por otra parte la morfología de un material resulta importante, debido a que de ésta depende la facilidad de difusión de un compuesto; un polímero cristalino, poco poroso dificulta la difusión, por tal razón, una alteración en su estructura influye directamente en la migración y permeabilidad de éste (Brody, 2001).

b) Control de materia prima:

La adquisición de charolas de poliestireno expandido se realizó con un proveedor local, para evitar variaciones en la materia prima se controló las dimensiones de la charola, manteniendo constante el área superficial y la densidad del material. La toma de muestra fue de manera aleatoria y el método para la elaboración de NLS fue homogenización en caliente.

c) Análisis estadístico

Los resultados fueron analizados estadísticamente mediante el análisis de la varianza (ANOVA) empleando el software MINITAB 14, las diferencias fueron consideradas significativas a $P < 0.05$. Para determinar entre que niveles fueron significativas las diferencias se aplicó la prueba de Tukey con un nivel de significancia de $P < 0.05$.

2.4. Métodos, técnicas e instrumentos de control

a) Preparación de NLS. Homogenización en caliente.

Equipos e instrumentos:

- * Ultraturrax T50 Basic (IKA Labortechnik)
- * Parrilla de agitación
- * Vaso de precipitado de acero inoxidable 1 L
- * Balanza analítica

La preparación de NLS se utilizó 10% de cera de candeuba[®] (fusión de candelilla y carnauba), 5% de poloxamero 127 (Pluronic[®] 127) y 85% de agua destilada, p/p. La primera emulsión se forma por agitación a 2000 RPM durante 10 min manteniendo una temperatura de 90 °C, posteriormente para obtener las NLS, la primera emulsión se somete a una fuerza de cizalla de 10000 RPM durante tres ciclos de cinco minutos a 90 °C, utilizando un homogenizador a alta presión Ultraturrax T50 Basic. Después de obtener la emulsión de NLS, se deja enfriar a temperatura ambiente y se determina el tamaño de

partícula. El tamaño de partícula con el que se trabajó fue de 119 a 212 nm con un potencial zeta de 21.33 a 34.2 mV. El método de preparación de NLS se basó en el trabajo realizado por Jiménez y López (2009).

b) Curva de calibración del colorante azul #1.

Equipos e instrumentos:

- * Espectrofotómetro Cary 50 Conc UV Visible Varian
- * Matraz volumétrico 100 mL
- * Pipeta volumétrica 5 mL
- * Balanza analítica

Para evaluar el proceso de liberación controlada de un marcador hidrofílico, se eligió el colorante azul # 1 que es soluble en agua, estable a la luz y a la temperatura como se muestra en el Cuadro 11.

Se realizó la curva de calibración para el azul #1 con ocho puntos, primero se prepararon soluciones de colorante a diferentes concentraciones 10, 7.5, 5, 2.5, 1, 0.5, 0.1 y 0.005 µg/ml y se determinó la absorbancia. Se trazó una gráfica de la concentración (µg/ml) en función de la absorbancia (nm) y se obtuvo la expresión que describe su comportamiento, mediante la cual es posible determinar la concentración de una solución.

Cuadro 11. Características del azul #1.

Nombre	Azul brillante FCF (FD&C. FDA)
Color	Polvo púrpura café con brillo metálico.
Características	Higroscópico y estable en ácidos y a la luz, inestable con agentes reductores y anhídrido sulfuroso.
Longitud de onda	630 nm
Soluble	En agua (20g/100ml) y etanol. Insoluble en grasas.

Fuente: Badui, 2006.

c) Preparación de NLS con azul # 1.

Equipos e instrumentos:

- * Matraz volumétrico 250 mL
- * Balanza analítica
- * Vaso de precipitado 100 mL

Para preparar las emulsión con el colorante azul # 1, se estableció una concentración de 0.1g/100ml para el objetivo 1 y de 0.3 g/100 ml de emulsión de NLS para el objetivo 3, esta concentración permaneció constante en todas las dispersiones a diferentes concentraciones de NLS. Las NLS preparadas se consideraron como el 100% y con base en ésta, se eligieron las concentraciones de 50% y 25% de NLS. Para preparar las dispersiones de NLS a diferentes concentraciones, se diluyó la emulsión original de NLS en el volumen correspondiente de agua destilada para el 50 y 25 % de NLS, considerando la cantidad de colorante a utilizar. Por ejemplo para preparar 100 ml de NLS al 50 % se utilizó 50 ml de solución de NLS más 0.3g de colorante y el resto de agua destilada, aforando en un matraz volumétrico; para el 100% de NLS se aforo 0.3g de colorante con la emulsión de NLS original.

d) Preparación de las charolas de PSE

Se aplicó un pretratamiento en la superficie de las charolas de PSE con cinta adhesiva *Tape Striping* para eliminar el acabado liso del material. La cinta adhesiva *Tape Striping* fue colocada sobre el área de interés, presionando levemente para adherir a la superficie y después se despegó, este procedimiento se realizó dos veces en direcciones opuestas, en toda el área de interés.

Las dimensiones de las charolas de PSE que se utilizaron fueron de 20 cm de largo por 15 cm de ancho, sin embargo el área de interés y con la cual se trabajó fue de 160 cm² (16 x 10 cm) y el volumen de NLS utilizado para cubrir ésta área fue de 4 a 5 ml.

e) Aplicación de NLS sobre las charolas de PSE por aspersión.

Para asperjar la dispersión de NLS se utilizó un atomizador manual, se asperjó la dispersión sobre la charola de manera homogénea 9 veces sobre el área de interés, en tres etapas de tres aspersiones cada una, retirando el exceso de NLS entre cada etapa. La distancia entre la charola y el atomizador fue de 1-2 cm.

f) Aplicación de NLS sobre las charolas de PSE por inmersión.

El procedimiento de inmersión consistió en colocar 60 ml de NLS en la charola de PSE cubriendo el área de interés durante 20 min, posteriormente se retiró el exceso de NLS.

g) Secado del recubrimiento

Equipos e instrumentos:

- * Secadora de aire caliente marca Sason
- * Anemómetro
- * Termómetro óptico

Para el secado del recubrimiento de NLS se consideró evaluar dos métodos, el primero consistió en el secado a temperatura ambiente y el segundo en una combinación de secado a temperatura ambiente y aire caliente, utilizando una secadora de aire caliente marca Sason. Las condiciones de secado fueron las siguientes:

- A temperatura ambiente (25 °C) durante 12 horas.
- A temperatura ambiente (25 °C) durante 12 horas y aplicación de una corriente de aire caliente a 8.2 m/s con temperatura de salida de 120 °C y temperatura superficial de la charola de 70 °C.

h) Pruebas de liberación.

Equipo e instrumentos:

- * Espectrofotómetro Cary 50 Conc UV Visible Varian
- * Baño de agua con agitación American Optical
- * Frascos de cristal 100mL
- * Tubos de ensayo y pipetas volumétricas 2 ml

Las pruebas de liberación consistieron en sumergir una muestra con el recubrimiento de NLS (de 4 cm de diámetro), en un recipiente con volumen definido (50 y 100 ml) en agitación. Después se tomó una muestra de 2ml a la cual se determinó absorbancia, cada 10 min en la primera hora, cada 20 min en la segunda hora y posteriormente cada hora hasta obtener un comportamiento constante. Para el muestreo se consideró dos métodos a) extraer una muestra de 2 ml y agregar 2 ml de agua destilada, con este método se consideró la corrección de los datos debido a la dilución, y b) extraer 2 ml de la muestra, determinar su absorbancia e inmediatamente regresar al recipiente, este método se utilizó cuando el volumen de agua destilada fue 100 ml. Para mantener los recipientes con agitación se utilizó un baño de agua con agitación (American Optical AO). La cantidad de colorante en las muestras osciló entre 880 a 1140 μg de colorante por muestra en función de la concentración de NLS.

El estudio de la morfología de las NLS sobre el PSE se realizó por microscopía electrónica de barrido, preparando las muestras con baño de oro de aproximadamente 20 nm, llevándose a cabo la caracterización de la superficie.

i) Texturómetro. Instron Modelo 4411.

Para realizar las pruebas de tensión se consideró la ASTM D638. *Standard test method for tensile properties of plastic*. Se utilizaron las medidas para la probeta del tipo V donde el material está limitado por un espesor de 4 mm o menos para materiales plásticos rígidos y semirígidos, como se muestra en la siguiente Figura 8 y en el Cuadro 12.

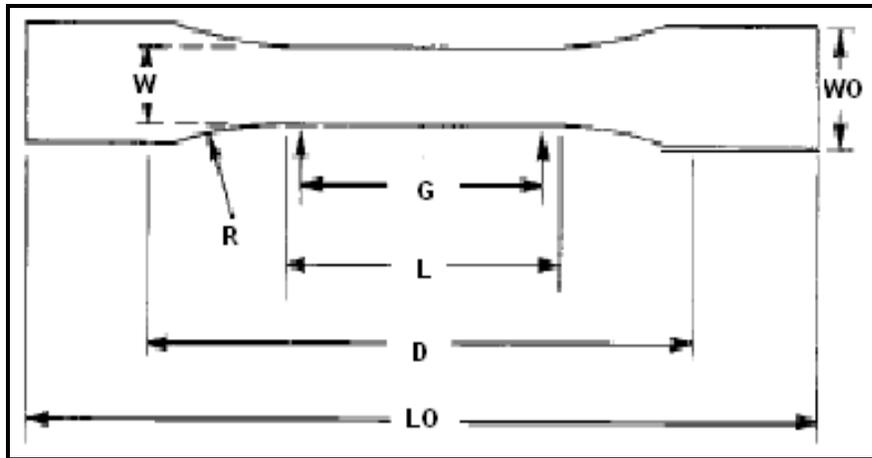


Figura 8. Esquema de la probeta para las pruebas de tensión (ASTM, 1990).

Cuadro 12. Dimensiones de la probeta para las pruebas de tensión.

DIMENSIONES		mm
W	Ancho de la sección más angosta	3.18
L	Largo de la sección más angosta	9.53
WO	Ancho de la probeta	9.53
LO	Largo de la probeta	63.5
G	Largo de la muestra	7.62
D	Distancia entre las mordazas	25.4
R	Radio externo	12.7

Fuente: ASTM, 1990.

La velocidad de la cruceta fue de 150 mm/min, con una distancia entre las mordazas de 38.09 mm. Se realizaron 5 pruebas por cada muestra. El resultado de esta prueba es una gráfica de esfuerzo en función de la deformación, de la cual se puede obtener el módulo de Young (MPa), la carga máxima aplicada (kN), el desplazamiento mínimo (mm), la tensión en la carga mínima (MPa), la tenacidad (MPa) y la absición energética de tracción (N/mm).

j) *Colorímetro. Minolta modelo CR-300.*

La cromaticidad fue registrada basándose en las coordenadas de color de la Comisión Internationale de L'Eclairage L^* , a^* , b^* (CIELAB) tras la calibración del aparato de medida Minolta CR-300, en una placa blanca Minolta de valores $L^* = 98,11$, $a^* = 0,22$, $b^* = 1,94$, con un iluminante C a 2° del observador; Donde L^* representa la claridad relativa de los colores en una escala de 0 a 100 (luminosidad). La escala de a^* y b^* se extiende desde -100 hasta 100, a^* es negativo para el verde y positivo para el rojo, mientras que b^* es negativo para el azul y positivo para el amarillo, también se registraron valores del ángulo de Hue y se calculó el índice de blancura (WI) en una escala de 0-100 (*González et al., 1999*).

El espacio de color CIELAB es una transformación matemática del espacio XYZ. En el sistema CIELAB, los colores deben verse sobre un fondo que vaya de blanco a gris medio por un observador adaptado a un iluminante que no sea demasiado distinto a la luz natural del medio día (*Jiménez y Lopez, 2009*).

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. Aplicación de NLS sobre las charolas de PSE.

3.1.1. Liberación del colorante azul # 1.

Los resultados de la liberación del colorante evaluados visualmente en función al tiempo se presentan en el Cuadro 13, donde se observó que el tiempo de liberación aumentó cuando se aplicaron las NLS por aspersion en ambas condiciones de secado, también se observó un ligero aumento en el tiempo de liberación cuando después de la aspersion de NLS se realizó el secado a temperatura ambiente más 10 s de aire caliente (utilizando la secadora). Por otra parte las muestras con NLS aplicadas por inmersión presentaron una rápida liberación del colorante en comparación de las muestras asperjadas.

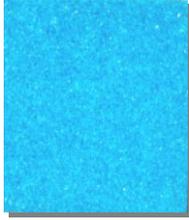
Cuadro 13. Tiempo de liberación del colorante (evaluación visual).

Aplicación de NLS	Tiempo de liberación (min)			
	Secado a temperatura ambiente		Secado a temperatura ambiente mas 10 s de aire caliente	
	Aspersion	Inmersión	Aspersion	Inmersión
Muestra 1	13	5	15	5
Muestra 2	13	4	10	2
Muestra 3	10	3	15	4
Promedio	12	4	13.33	3.67
Desv. estándar	1.73	1.00	2.89	1.53

La aplicación de NLS por aspersion favorece la oclusion de éstas en la superficie del PSE, debido a un aumento en la presión con la cual las NLS salen del atomizador, la fuerza con la que son asperjadas es suficiente para vencer la tensión superficial del medio acuoso en el cual se encuentran y por ésta razón las muestras inmersas en NLS no presentan un color homogéneo en la superficie.

En el Cuadro 14 se observa también la diferencia entre las muestras antes y después de las pruebas de liberación, donde la aplicación de NLS por aspersion y el secado con aire caliente favorecen la permanencia del color en la superficie de la muestra por más tiempo.

Cuadro 14. Comparación visual entre las muestras antes y después de las pruebas de liberación.

Método de aplicación de NLS	Condiciones de secado	Muestra antes de las pruebas de liberación	Muestras después de las pruebas de liberación
Aspersión	Temperatura ambiente		
	Temperatura ambiente más 10 s de aire caliente		
Inmersión	Temperatura ambiente		
	Temperatura ambiente más 10 s de aire caliente		

De acuerdo con los resultados obtenidos, el método de aplicación de NLS influye significativamente en los tiempos de liberación, ya que las muestras obtenidas por inmersión presentan tiempos de liberación muy cortos en comparación de las muestras obtenidas por aspersión. Por esta razón, se consideró que el método más adecuado para aplicar las NLS a las charolas de PSE es por aspersión, ya que de esta manera se obtiene un aumento en el tiempo de liberación.

3.1.2. Cinética de liberación controlada de muestras con diferentes condiciones de secado.

Para evaluar la influencia del tiempo de secado con aire caliente se cuantificó la concentración de colorante liberado de las muestras asperjadas con NLS y secadas a temperatura ambiente, T_a , más 10, 20 y 30 segundos de aire caliente, T_s , (T_aT_s10 , T_aT_s20 y T_aT_s30 respectivamente). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 9, donde se observó que la liberación del colorante fue rápida y se desarrolló en los primeros 30 minutos. Después de la primera hora se presentó una disminución en la concentración del colorante debido al efecto de la dilución que se realizó para el muestreo.

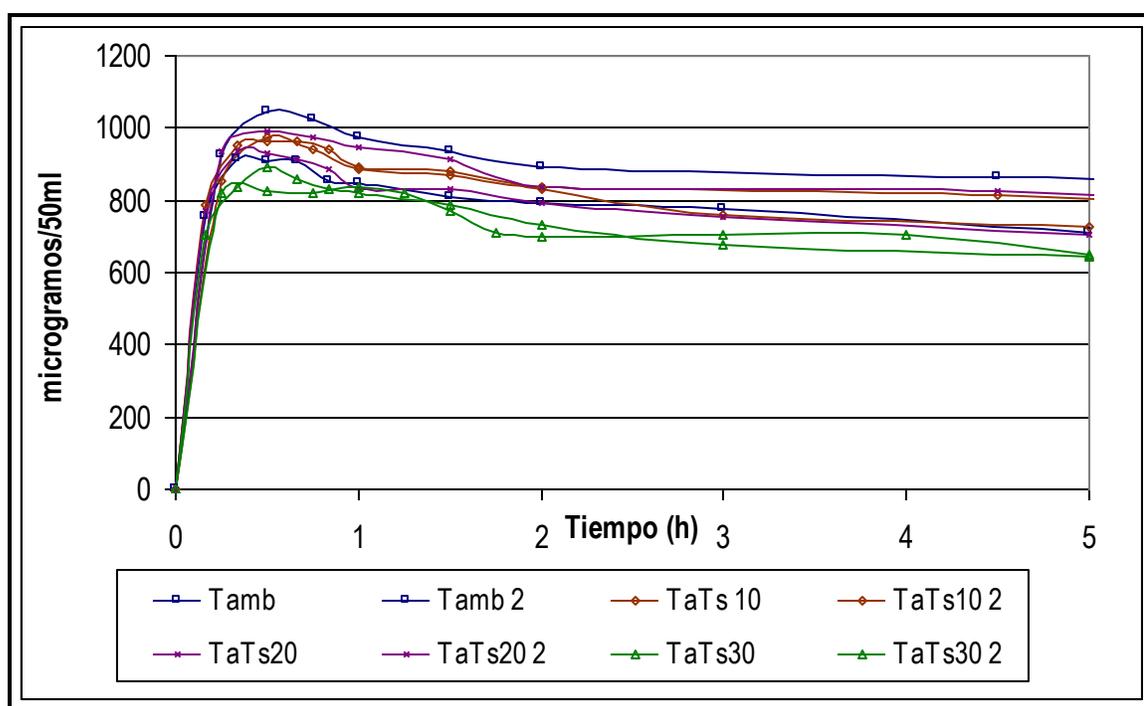


Figura 9. Cinética de liberación a diferentes condiciones de secado durante 5 h.

Después de realizar un análisis estadístico ANOVA para las replicas de cada tratamiento, se obtuvo que éstas son iguales y que no hay diferencia significativa, se calculó el promedio de las replicas para cada tratamiento y se trazaron nuevamente en la Figura 10, en la cual se observó que la concentración máxima liberada para la mayoría de muestras se encuentra entre 900 y 1100 $\mu\text{g}/50\text{ml}$ de agua, el tiempo de liberación controlada no se ve afectada por las condiciones de secado, sin embargo la concentración liberada de colorante disminuyó en la muestra secada con temperatura ambiente y 30 s de aire caliente (T_aT_s30).

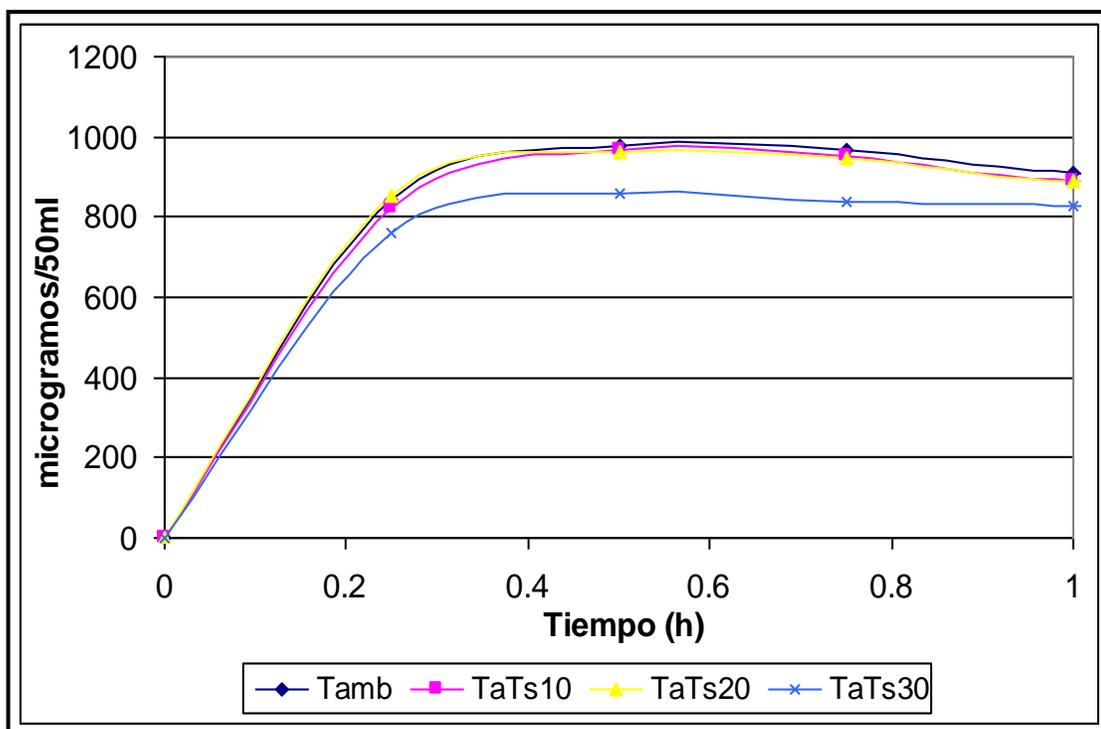


Figura 10. Cinética de liberación a diferentes condiciones de secado durante 1 h.

Las muestras TaTs20 y TaTs30 presentaron desprendimiento del recubrimiento después de 30 min, mientras en la muestra TaTs10 se observó pequeñas partículas en el medio; el recubrimiento desprendido presentó rastros del colorante, que no fue liberado al medio en el transcurso del proceso. La aplicación de una corriente de aire caliente a 120°C calentó las NLS, hechas con cera de candeuba (con temperatura de fusión entre 82-86°C) provocando la pérdida de su estructura, formando una capa de cera y colorante en la superficie, el cual se desprendió en las pruebas de liberación debido a la agitación. El colorante atrapado en ésta capa de cera no fue liberado y por lo tanto la concentración de colorante liberado por la muestra TaTs30 disminuyó, como se observa en la figura 10. El calentamiento de las NLS también ocurrió en las muestras TaTs20 y TaTs10, sin embargo, éste no fue capaz de formar una capa completa de cera y solo afectó algunas zonas, en las cuales quedó atrapado el colorante, dando la impresión errónea de un tiempo de liberación más largo.

Ramos y colaboradores (2007) reportaron que el mecanismo de liberación de compuestos activos a partir de nanopartículas puede verse en tres etapas: una liberación inicial del compuesto localizado en la superficie de la nanopartícula; seguida de una liberación difusional a través de la matriz de las nanopartículas y a través de los poros de la matriz; y por último, una liberación erosional debido a la desintegración de la matriz y/o disolución después que ésta pierde su integridad. En este caso se observó un fenómeno similar, en el proceso de liberación del colorante azul # 1, se desarrollo una liberación rapida del colorante localizado en la superficie de las NLS, despues la liberación del colorante ubicado dentro de los poros de las NLS y finalmente la perdida del recubrimiento de NLS por erosión debida al movimiento del medio aunado a las condiciones de secado con aire caliente descritas anteriormente y que afectaron las estructura de las NLS.

Los datos de la cinética de liberación fueron analizados estadísticamente mediante un analisis de varianza, del cual se obtuvo que los tratamientos con diferentes condiciones de secado son iguales, por lo tanto las condiciones de secado no influyen significativamente en el tiempo de liberación. Se eligieron las condiciones de secado a temperatura ambiente debido a que el secado con aire caliente ocasiona el desprendimiento del recubrimiento en las pruebas de liberación ocasionando problemas en las lecturas espectrofotométricas, además de considerarse como una desventaja para aplicaciones en envases. Es importante mencionar, que en las siguientes pruebas de liberación se respetaron las condiciones utilizadas en estas pruebas.

3.1.3. Microscopía electrónica de barrido.

La aplicación de NLS en la superficie de las charolas de PSE formó un recubrimiento que permitió la liberación controlada del colorante, mediante las imágenes de microscopía electrónica se comprobó que las NLS no se infiltraron en el material. El PSE presenta un estructura cerrada en la cual cada burbuja de PSE está unida a otras (ver Figuras 11a y 12a); la aplicación de aire caliente no afecta la estructura del PSE (ver Figuras 11c y 12c) sin embargo, si afecta al recubrimiento de NLS principalmente por su composición de cera de candeuba, razón por la cual se observaron cambios de color en algunas zonas (ver Figuras

11c y 12c) los cuales se deben al calentamiento de las NLS provocando la fusión de la cera y la pérdida de su estructura; éstos cambios de color no se presentaron en la muestra a temperatura ambiente (ver Figuras 11b y 12b).

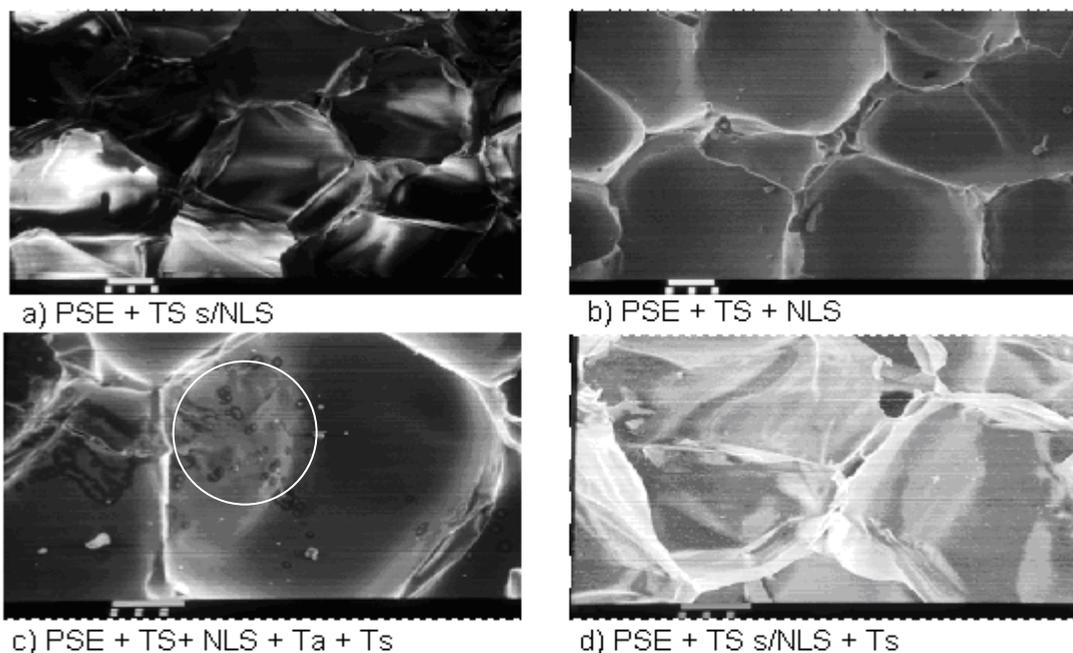


Figura 11. Microscopía electrónica del recubrimiento a 150x (superficie).

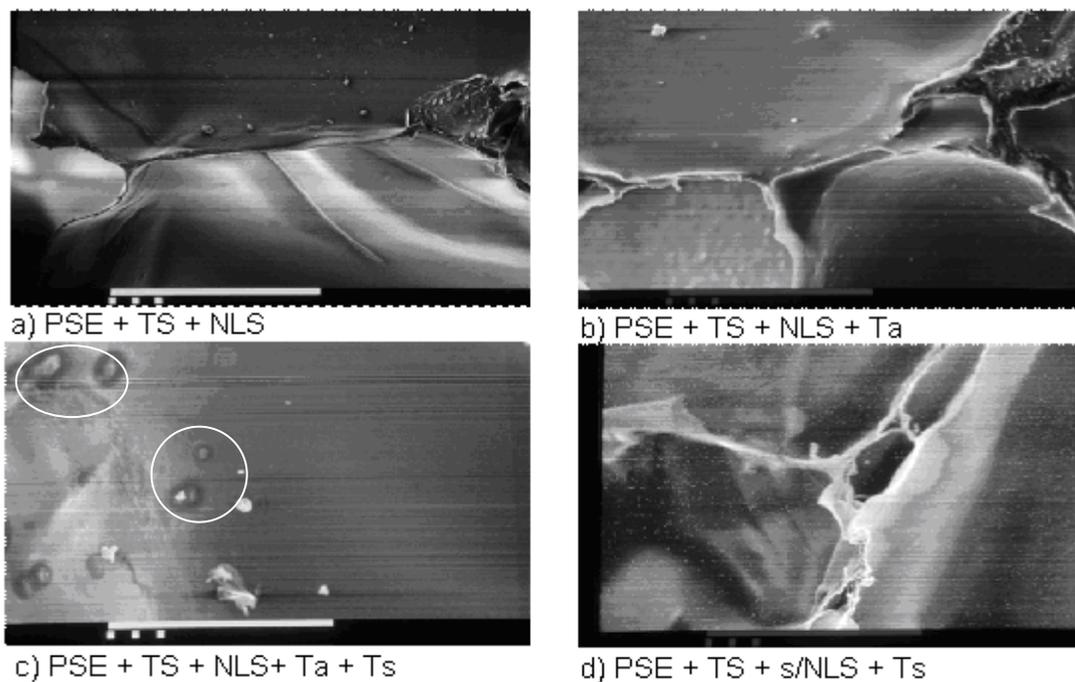


Figura 12. Microscopía electrónica del recubrimiento a 450x (superficie).

En la Figura 13 se observa que las NLS tienen una estructura esférica y sólida (d) reportada por Jiménez y López (2009) y se confirma que las NLS se acomodan en la superficie de la charolas de PSE formando un recubrimiento (a, b y c, microfotografías tomadas en la unión de dos burbujas de PSE). Las NLS se localizan juntas, unas de otras, esta cercanía facilita la formación de una capa de cera cuando se someten a una corriente de aire caliente, sin embargo, éste acomodo también favorece el sistema de liberación controlada ya que entre las NLS se encuentra el colorante atrapado en el recubrimiento, además del localizado en la superficie y en los poros de las NLS.

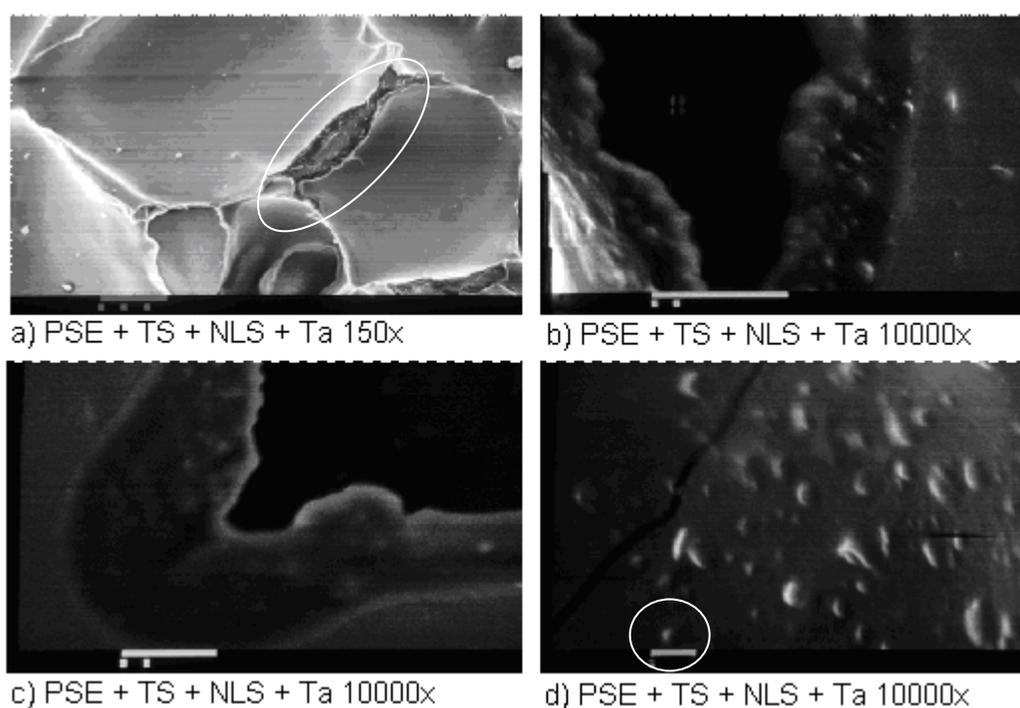


Figura 13. Microscopía electrónica del recubrimiento a 150 x y 10000x (superficie).

En la Figura 14 se observa nuevamente la estructura cerrada del PSE en un corte lateral (a y b) y la formación del recubrimiento en la superficie (c y d en la parte derecha de la imagen), donde se observa que las NLS no se infiltraron en el material debido a que el PSE no es un material poroso. Con las imágenes c y d de la Figura 14 se calculó el espesor del recubrimiento, considerando la medida de la regla en la parte inferior de las imágenes y su valor en micrómetros, se tomó varias medias en diferentes puntos y se obtuvo un promedio correspondiente a **76.425 μm** para el espesor del recubrimiento con el 100% de NLS.

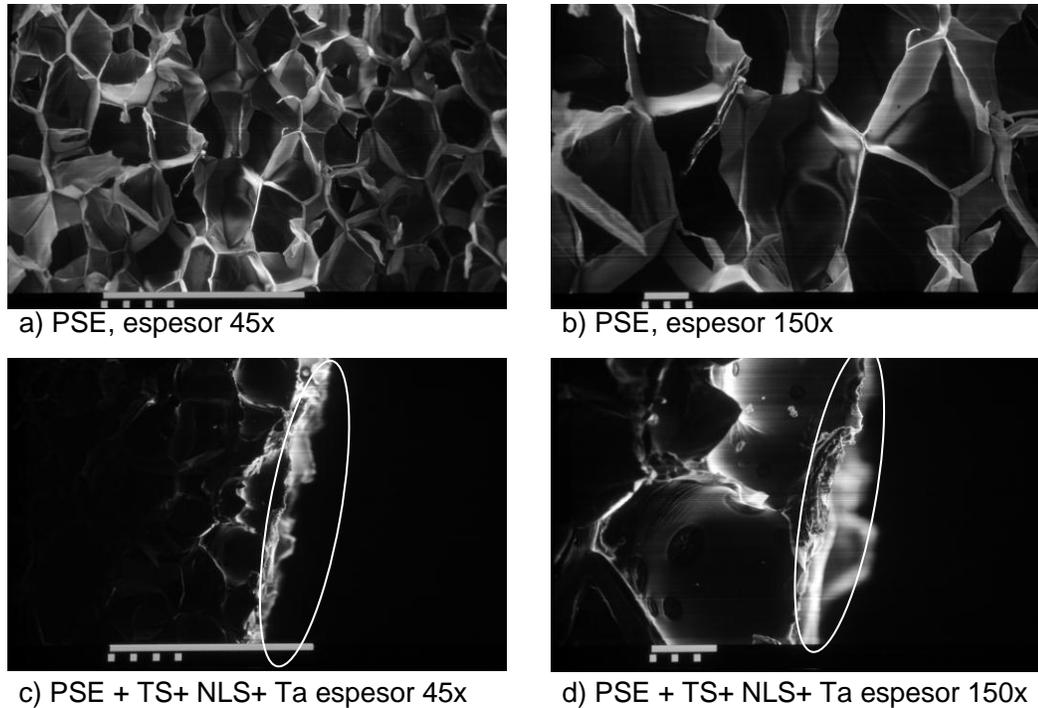


Figura 14. Microscopía electrónica del recubrimiento a 45x y 150x (espesor).

3.2. Propiedades mecánicas y ópticas.

3.2.1. Propiedades mecánicas.

La aplicación de NLS a diferentes concentraciones en las charolas de PSE no afectan la rigidez del material, todas las muestras presentaron una ruptura global rápida sin previa deformación antes de la ruptura.

En el Cuadro 15 se presentan las propiedades mecánicas obtenidas de las pruebas de tensión, la mayoría de las propiedades mecánicas de las muestras con NLS no presentaron diferencia significativa respecto a la muestra comercial, PSE s/NLS, (la cual no tiene pretratamiento ni NLS).

Se observó también que el módulo de Young, la carga máxima, el desplazamiento mínimo y la tensión en la carga mínima presentaron un ligero aumento en función de la

concentración de NLS, mientras que la tenacidad y la absición energética también presentaron un aumento en su valor en las muestras a 25 % y 50 % de NLS. Se observó una disminución de valores en la muestra a 25 % de NLS en comparación con la muestra comercial, esta disminución se debe al pretratamiento con *Tape striping*, sin embargo, la aplicación de NLS mejoró las propiedades mecánicas del material, así el PSE posee la misma resistencia, rigidez y tenacidad que presenta la muestra comercial.

Cuadro 15. Propiedades mecánicas obtenidas de las pruebas de tensión.

Propiedad mecánica	Módulo de Young (MPa)	Carga máxima (kN)	Desplazamiento mínimo (mm)	Tensión en la carga mínima (MPa)	Tenacidad (MPa)	Absición energética de tracción (N/mm)
PSE s/NLS	3.4910 ^a	0.0131 ^a	7.8177 ^{ab}	0.1077 ^a	0.0029 ^a	0.0091 ^a
PSE 25% NLS	3.3897 ^a	0.0124 ^{ab}	7.9253 ^a	0.1024 ^{ab}	0.0026 ^{ab}	0.0082 ^{ab}
PSE 50% NLS	3.3312 ^a	0.0134 ^{ab}	8.8141 ^a	0.1106 ^{ab}	0.0033 ^{ab}	0.0106 ^{ab}
PSE 100% NLS	3.4640 ^a	0.0137 ^{ab}	9.0700 ^{ab}	0.1132 ^{ab}	0.0031 ^a	0.0097 ^a

^a No hay diferencia mínima significativa.

^b Presentan diferencia mínima significativa

Las propiedades mecánicas obtenidas y en especial los valores del módulo de Young no presentan diferencia estadística significativa entre las muestras, por lo tanto, la resistencia del material y en general sus propiedades mecánicas no son afectadas por la aplicación de NLS en comparación con la muestra comercial. Los valores del módulo de Young obtenidos se encuentran en el intervalo de <1.5-10.8 MPa de acuerdo a la Asociación Nacional de Poliestireno Expandido (ANAPE).

En estas pruebas se esperaba obtener la mejora de las propiedades mecánicas del PSE, sin embargo las investigaciones de NLS orientadas al área de envases alimenticios aun comienzan y las realizadas hasta el momento se han enfocado en la utilización de arcillas a nivel nanométrico para la preparación de películas de quitosan o almidón reportando mejoras en las propiedades mecánicas y de barrera de los nuevos nanocompuestos (*Teerakarn, Et al., 2002; Mangiacapra, et al., 2005; Ning, et al., 2009; Rimh, et al., 2006 y Avella, et al., 2005*), por lo que no se descarta que las NLS puedan mejorar las propiedades de los materiales bajo otras condiciones de aplicación.

3.2.2. Propiedades ópticas.

En el Cuadro 16 y en la Figura 15 se presentan los parámetros ópticos CIELAB, donde el PSE s/NLS (muestra comercial) tiene mayor claridad (luminosidad) en comparación con las muestras con NLS. En la escala a^* las muestras con NLS presentan valores negativos, disminuyendo en función de la concentración de NLS, presentando una marcada tendencia al verde. Mientras en la escala b^* las muestras con NLS tienen un valor positivo indicando la pérdida de la blancura debido a la presencia del color amarillo. El ángulo de Hue y el índice de blancura disminuyeron en función de la concentración de NLS, contrastando la presencia de color amarillo y el aumento en los valores de b^* . Jiménez y López (2009) reportaron que la cera de candeuba le brinda al recubrimiento un color amarillo, razón por la cual b^* es un parámetro para medir la brillantez y conforme aumenta la concentración de cera aumenta el brillo y por lo tanto disminuye la blancura.

Cuadro 16. Parámetros ópticos (CIELAB).

	L^*	a^*	b^*	h	WI
PSE s/NLS	81.77 ^b	0.14 ^b	-0.97 ^b	279.81 ^b	81.74 ^b
PSE 25%NLS	80.97 ^{ba}	-0.10 ^{ba}	-0.75 ^b	261.73 ^{ba}	80.95 ^{ba}
PSE 50%NLS	81.11 ^{ba}	-0.13 ^{ba}	-0.44 ^b	253.10 ^{ba}	81.10 ^{ba}
PSE 100%NLS	80.96 ^{ba}	-0.38 ^b	0.35 ^b	139.44 ^b	80.95 ^{ba}

^a No hay diferencia mínima significativa.

^b Presentan diferencia mínima significativa.

El análisis estadístico indicó que los parámetros ópticos presentan diferencias significativas respecto a la concentración de NLS; sin embargo, a pesar de que los datos obtenidos denotan la presencia de colores verde, rojo, azul y amarillo, los valores obtenidos para los parámetros a^* y b^* se encuentran cerca del cero en una escala de -100 a 100 por lo tanto la presencia de estos colores es mínima. La importancia de estas pruebas radicó principalmente en evaluar la tendencia al color amarillo debido a que en la elaboración de NLS, la cera utilizada es color amarilla, mientras que en tamaño nanométrico el color es blanco, por lo tanto la presencia de color amarillo depende de la concentración de NLS, factor que puede afectar la aceptabilidad visual del consumidor.

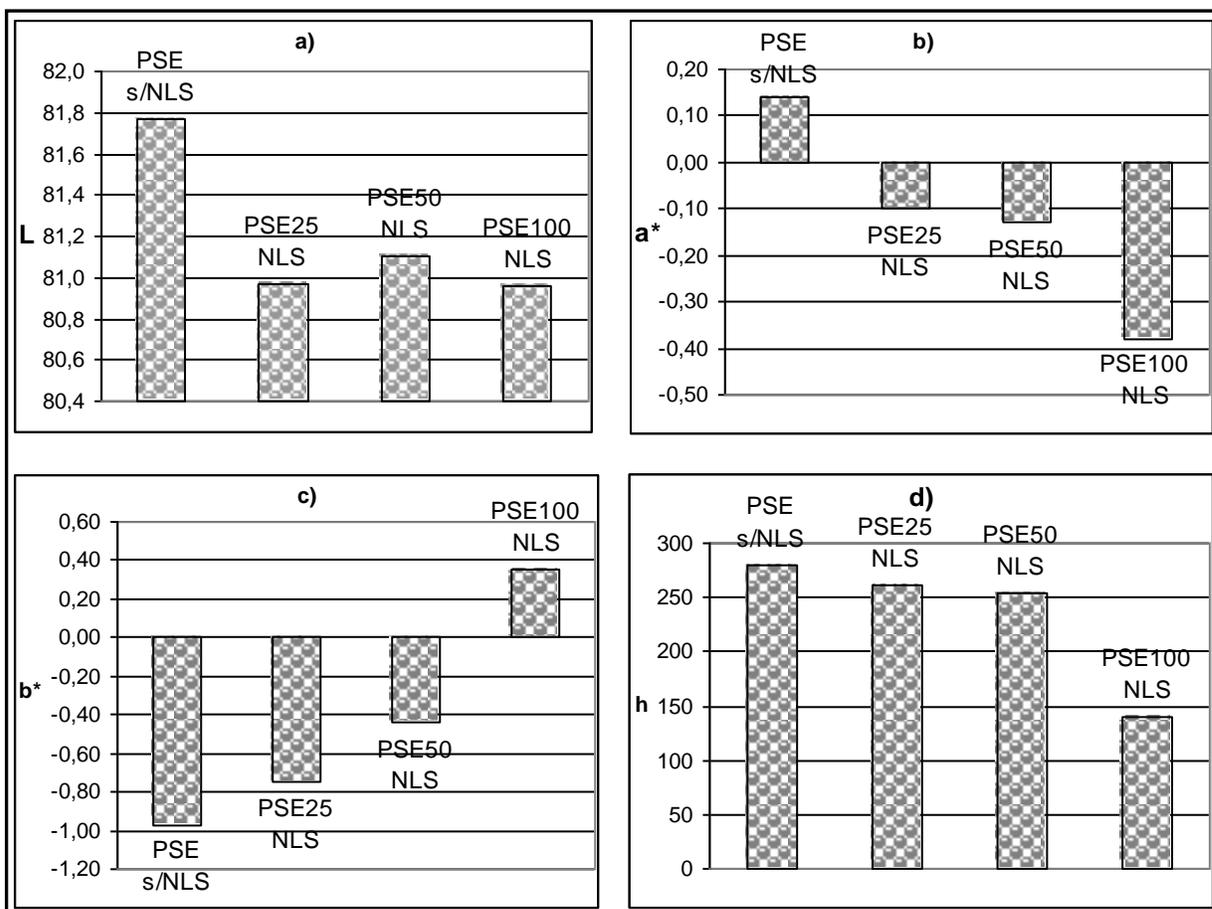


Figura 15. Parámetros ópticos (CIELAB) en función del PSE a diferentes concentraciones de NLS.

3.3. Cinética de liberación controlada a temperatura ambiente y de refrigeración (4 °C) con diferentes concentraciones de NLS.

Las réplicas realizadas en las pruebas de liberación para las diferentes condiciones se sometieron a un análisis de varianza, éste análisis estadístico permitió manejar un promedio de las replicas debido a que no hubo diferencia significativa entre éstas y por lo tanto se consideran tratamientos iguales.

Para evaluar la cinética de liberación del colorante a temperatura ambiente, se consideró un aumento en la concentración del colorante de 0.3 g/100ml de emulsión. La liberación del

colorante alcanzó valores de 1000 $\mu\text{g}/100\text{ml}$. En la Figura 16 se observa que la liberación controlada se presenta en la primera hora de la prueba para la concentración de 100 % de NLS, mientras que en las muestras de menor concentración de NLS a 25 y 50 % la liberación se lleva a cabo en menos de 30 min, después de este tiempo el comportamiento es constante lo que indica que el colorante ha sido liberado por completo.

Buonocore (2003a) y Gemili (2009) han reportado que el proceso de liberación de un compuesto activo se desarrolla cuando el recubrimiento está en contacto con la solución acuosa, las moléculas de agua penetran dentro de la matriz y la difusión del agua dentro del recubrimiento permite que el compuesto activo se difunda a la solución acuosa exterior hasta alcanzar el equilibrio entre la solución y el recubrimiento. En el recubrimiento formado con NLS el colorante se localizó en la superficie y en los poros de éstas, y en la unión de varias NLS atrapando el colorante, así el colorante localizado en la superficie fue el primero que se liberó en el medio acuoso y posteriormente el colorante atrapado entre las NLS y en los poros. El aumento en la concentración de NLS incrementó el espesor del recubrimiento motivo por el cual la velocidad de difusión del agua dentro del recubrimiento disminuyó.

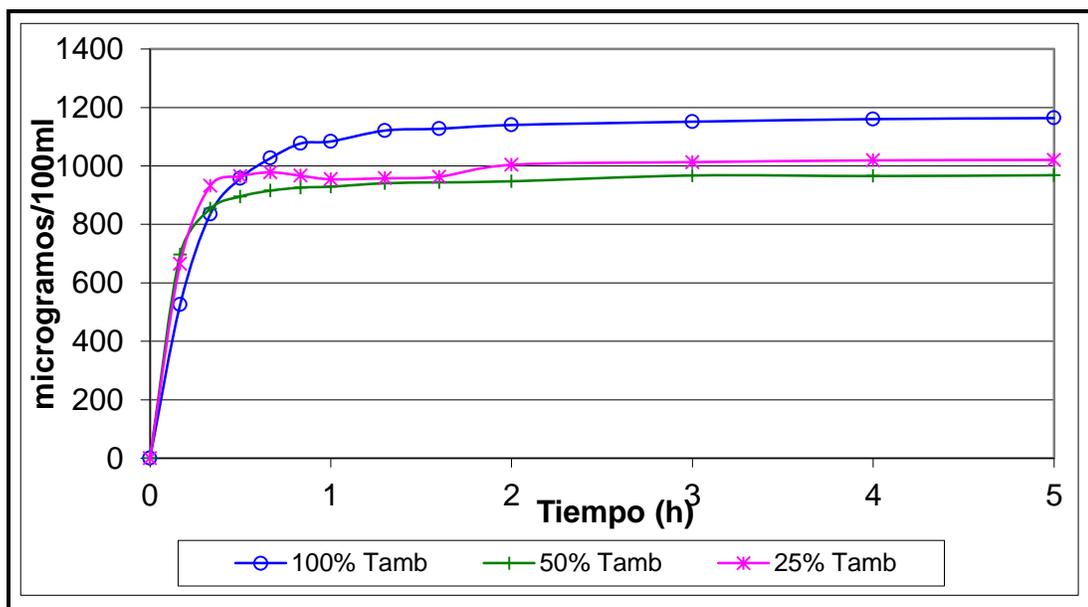


Figura 16. Cinética de liberación para diferentes concentraciones de NLS a temperatura ambiente.

En la Figura 17 se observó nuevamente que el tiempo de liberación del colorante es mayor para la muestra con el 100% de NLS en comparación con las muestras al 50% y 25%, sin embargo, el tiempo de liberación a 4 °C aumentó haciendo más lento el proceso de liberación, de esta manera el tiempo de liberación para 100% de NLS fue de 1.5 h.

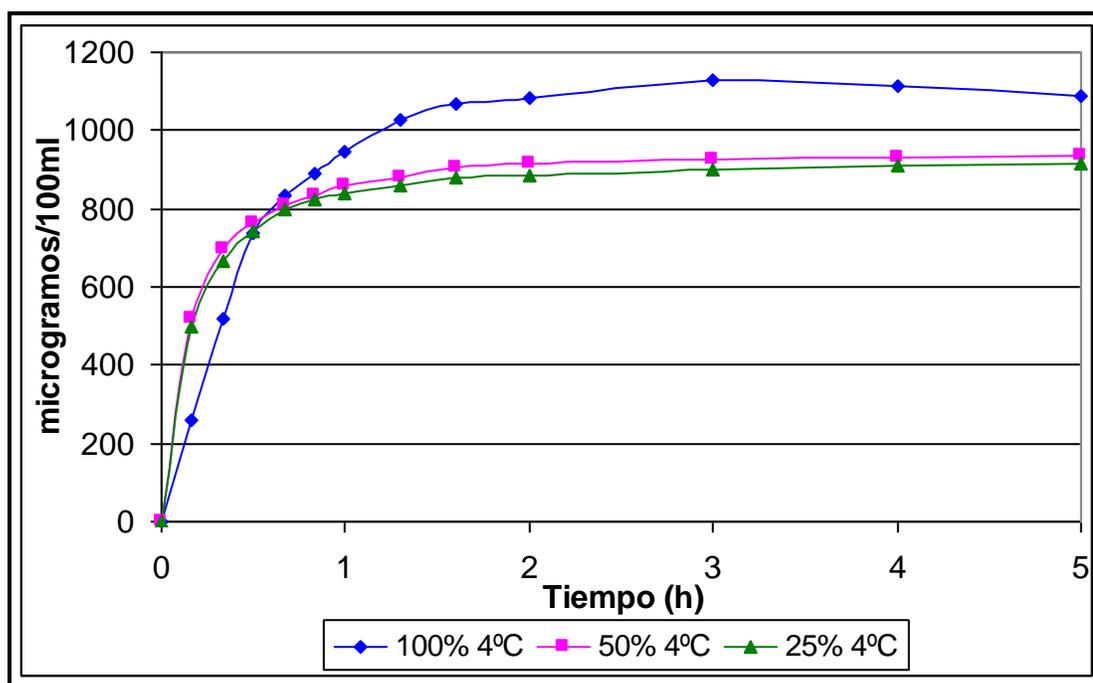


Figura 17. Cinética de liberación para diferentes concentraciones de NLS a 4 °C.

En la Figura 18 y 19, se observa que las muestras con el 100 % de NLS liberan el colorante más lentamente debido a que hay mayor cantidad de NLS formando el recubrimiento y la entrada de agua al recubrimiento es más lenta. La formación del recubrimiento permite la liberación controlada del compuesto activo dependiendo la cantidad de NLS en el sistema. Este comportamiento fue atribuido a la absorción del compuesto activo en los poros y en la superficie de las NLS las cuales alcanzan a ocluirse en el recubrimiento formando una barrera de difusión (Rodríguez *et al.*, 2009). Por otra parte la temperatura es también un factor importante en el proceso de liberación, ya que a 4 °C el proceso es más lento, la velocidad de liberación del colorante al 100 % de NLS es menor en comparación de los demás casos estudiados presentando un comportamiento controlado en la primera hora, liberando la misma cantidad de colorante durante este tiempo.

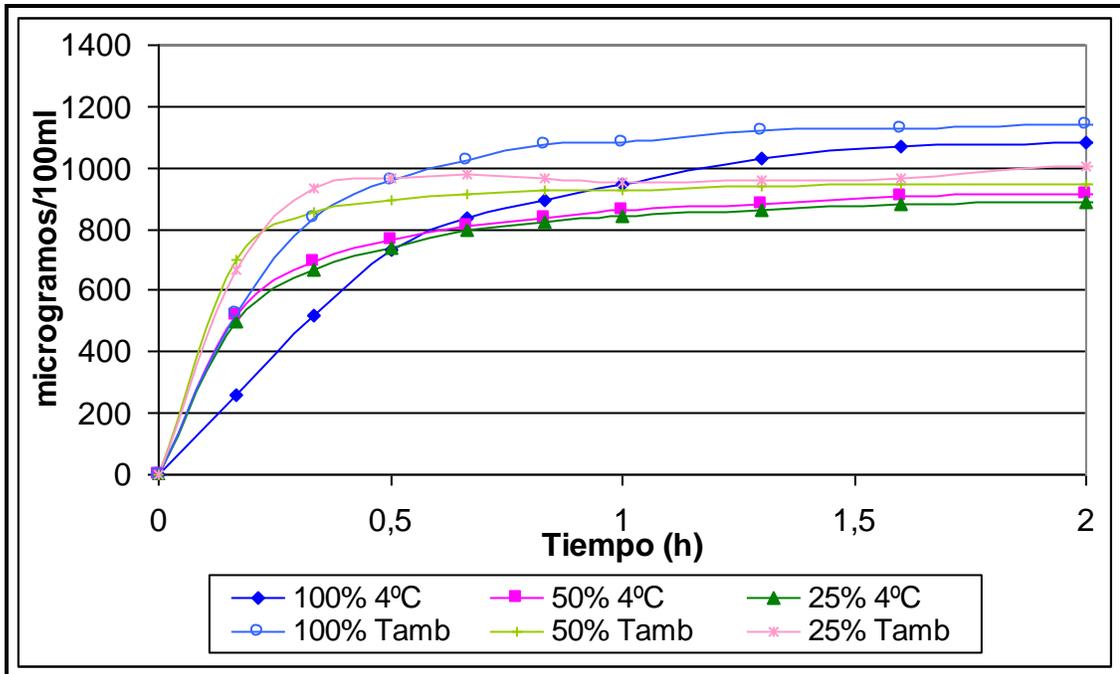


Figura 18. Gráfica comparativa de la cinética de liberación a temperatura ambiente y a 4°C.

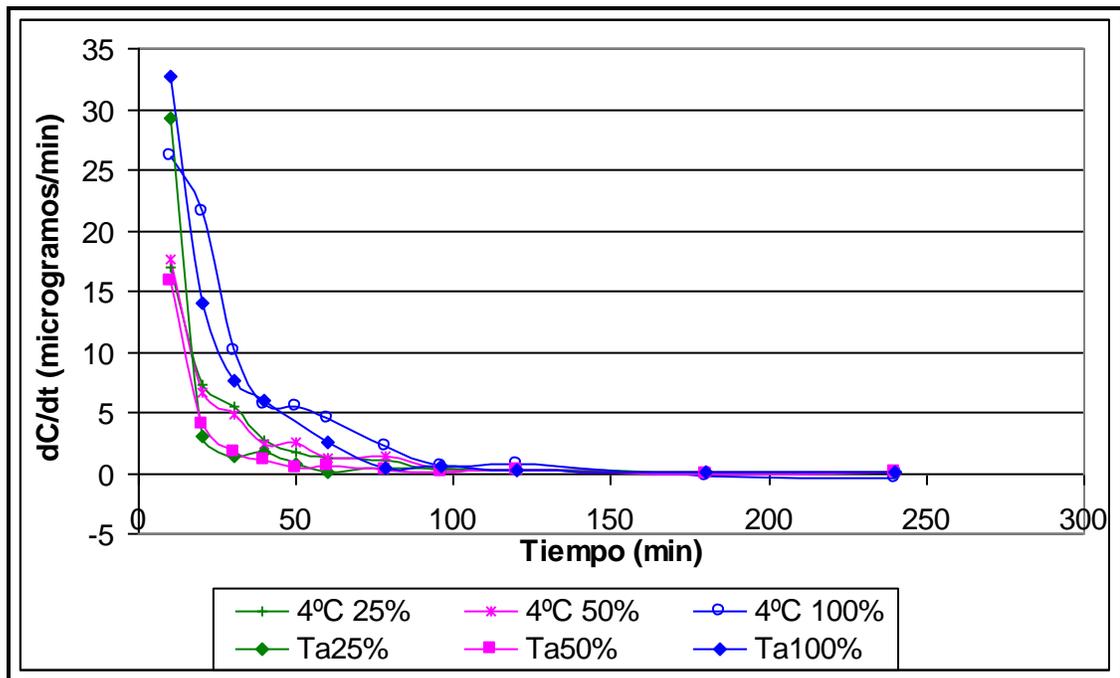


Figura 19. Gráfica comparativa de la velocidad de liberación a temperatura ambiente y 4°C.

3.3.1. Determinación del coeficiente de difusión del colorante azul #1.

El coeficiente de liberación del colorante azul #1 en el recubrimiento se determinó combinando la cinética de liberación con el modelo matemático, de acuerdo al trabajo realizado por Gemili y colaboradores (2009). Durante el experimento de liberación, la muestra con recubrimiento de NLS con un espesor L se colocó en un volumen definido de agua destilada en agitación. Se consideró que no hay reacción química entre el marcador hidrofílico, azul # 1, y el recubrimiento, por lo tanto la transferencia de masa en el recubrimiento se lleva a cabo solo por difusión y el coeficiente de difusión efectivo del colorante en el recubrimiento, D, es constante, entonces se aplicó la segunda ley de Fick que es usada para describir el cambio en la concentración del colorante en el recubrimiento con respecto al tiempo y posición.

Para calcular el coeficiente de difusión se utilizó la ecuación citada por Crank en 1975, la cual corresponde a un sistema con un volumen definido en agitación y expresa el radio de la cantidad total del colorante desorbida del recubrimiento a cualquier tiempo t, M_t , respecto a la cantidad desorbida en el equilibrio, M_∞ .

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \alpha (1+\alpha)}{1+\alpha + \alpha^2 q_n^2} \exp\left(-\frac{D q_n^2 t}{L^2}\right) \quad \text{Ec. 6}$$

Donde

- q_n Raíces positivas de la $\alpha q_n J_0(q_n) + 2J_1(q_n) = 0$,
- α Radio del volumen de solución y el recipiente ($\alpha=a/KL$)
- D Coeficiente de difusión efectivo del colorante en el recubrimiento (cm^2/s).
- L Espesor del recubrimiento (cm)
- M_t $m_t - m_\infty$ Cantidad total de colorante desorbido del recubrimiento al tiempo t (g).
- M_∞ $m_o - m_\infty$ Cantidad total de colorante desorbido del recubrimiento en el equilibrio (g)
- t Tiempo (s)

El coeficiente de difusión del colorante en el recubrimiento se determinó minimizando la diferencia de la ec. 6 y las curvas experimentales. La ecuación que se utilizó es:

$$\ln \frac{m_t - m_\infty}{m_o - m_\infty} = \ln 0.5155 + \left(-802.3197 \frac{D}{L^2} \right) t \quad \text{Ec. 7}$$

La concentración de colorante en el recubrimiento en condiciones de equilibrio (m_∞) es igual a cero debido a que la concentración del colorante en el medio acuoso es constante y por lo tanto el recubrimiento ha liberado el colorante por completo, alcanzado el equilibrio. La concentración inicial de colorante en el recubrimiento (m_o) se obtuvo de las gráficas de liberación controlada cuando la concentración del colorante en el medio presentó un comportamiento constante. Posteriormente se trazó una gráfica de $\ln M_t/M_\infty$ en función del tiempo donde la pendiente de la recta es igual a $-802.3197D/L^2$. En el Cuadro 17 se presentan los datos de concentración inicial para cada muestra y el espesor del recubrimiento a diferentes concentraciones de NLS.

Cuadro 17. Concentración inicial y espesor del recubrimiento a diferentes concentraciones de NLS.

Concentración de NLS	Concentración inicial (µg/muestra)		Espesor (µm)
	T amb.	4°C	
100 % NLS	1141.62	1085.95	76.425
50 % NLS	939.25	902.40	38.2125
25 % NLS	978.05	879.85	19.1062

En el Cuadro 18 se presentan los valores del coeficiente de difusión efectivo del colorante azul #1 en el recubrimiento, se observó que los coeficientes de difusión obtenidos en las pruebas a 4 °C son menores a aquellos obtenidos a temperatura ambiente, confirmando que la velocidad de difusión del proceso de liberación se desarrolla lentamente a temperatura de refrigeración. La evaluación del proceso de liberación controlada a 4 °C es importante, ya que comúnmente los envases activos son aplicados en alimentos refrigerados como carnes y alimentos mínimamente procesados (*Gemili et al., 2009*).

Cuadro 18. Coeficiente de difusión efectivo para los diferentes casos en estudio.

	D (cm ² /s)	D (cm ² /s)
NLS	Tamb	4°C
100%	5,5231E ⁻¹³	3,7849E ^{-13a}
50%	2,8230E ^{-13ab}	1,0885E ^{-13cd}
25%	1,6324E ^{-13bc}	2,3619E ^{-14cd}

a, b, c y d no presentan diferencia significativa entre tratamientos.

El coeficiente de difusión efectivo, D, aumentó en función de la concentración de NLS debido a que este parámetro está expresando la influencia de la concentración de colorante en el recubrimiento y no la influencia de la concentración de NLS; las muestras al 100 % de NLS tienen la capacidad de retener mayor concentración de colorante y por lo tanto el coeficiente de difusión es mayor, sin embargo es importante mencionar nuevamente que de acuerdo a la Figura 18, el aumento en la concentración de NLS prolonga el tiempo de liberación y controla la liberación del colorante.

Los coeficientes de difusión obtenidos son similares a los reportados por Han y Floros (1998) quienes determinaron el coeficiente de difusión efectivo de sorbato de potasio a través de varios plásticos, obteniendo valores de 1.83×10^{-8} cm²/s en polietileno de baja densidad, 4.26×10^{-13} cm²/s en polietileno de alta densidad, 4.65×10^{-13} cm²/s en polipropileno, y 5.47×10^{-13} cm²/s en polietileno tereftalato, por lo que el coeficiente de difusión depende en gran medida del material utilizado y de la sustancia que se difunde, por lo que es importante considerar la concentración y el tipo de sustancia (Buonocore, 2003b), además de la estructura del material donde se entrapa el compuesto activo, como la densidad y porosidad del material (Buonocore et al., 2003a y Gemili et al., 2009) razón por la cual la ausencia de poros en el PSE no permitió la entrada de NLS al material.

Los valores del coeficiente de difusión obtenidos del orden de 10^{-13} permiten contrastar que el proceso de difusión en el sistema de liberación estudiado se desarrolla lentamente, característica que hace posible la aplicación en envases activos en donde es necesario alargar el tiempo de liberación de un compuesto activo durante el transporte, distribución y almacenamiento. Aunque éste trabajo es parte de un estudio preliminar, permite un punto de partida para determinar el potencial de las NLS como un sistema de liberación

controlada con aplicación en envases activos. Esta aproximación también puede ser relevante en aspectos prácticos de envase ya que se busca moderar la liberación de un compuesto, además de que puede considerarse como una posible herramienta o referencia en futuras investigaciones.

Gemili y colaboradores (2009) reportaron coeficientes de difusión con valores de 2.33×10^{-9} hasta $1.50 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ para la liberación de lisozima en función de la densidad de una película de acetato de celulosa durante 30 h a $4 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras Teerakarn y colaboradores (2002) reportaron coeficientes de difusión de nisina con valores de $6.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ a temperatura de refrigeración con tiempos de liberación de 12 h. En contraste, los resultados obtenidos en este trabajo describen un proceso más lento pero con cortos tiempos de liberación, los cuales deben ser mejorados tomando en cuenta los factores más relevantes que influyen en el proceso, además de considerar que en aplicaciones reales, estas investigaciones están orientadas a un proceso de difusión en donde no hay un medio acuoso, sino más bien, donde el vapor de agua sería el medio en el que el compuesto activo se difundiría permitiendo el contacto con el alimento o bien el compuesto activo debe ser volátil para liberarse en estado gaseoso en el medio que está en contacto con el alimento.

Los coeficientes de difusión se analizaron estadísticamente mediante un análisis de varianza y una prueba de Tuckey, éste análisis indicó que existe diferencia significativa entre los coeficientes de difusión a diferentes concentraciones de NLS para cada temperatura y también respecto a ésta. De acuerdo al análisis estadístico, los coeficientes de difusión que no presentan diferencia significativa entre ellas corresponden a las muestras de 50 % y 25 % de NLS para ambas temperaturas, esto también se observó en las Figuras 16 y 17, donde los datos de liberación corresponden a curvas muy cercanas entre sí. Finalmente, la temperatura afecta la liberación del colorante azul # 1, por esta razón la temperatura de refrigeración favorece una liberación controlada más lenta que es un factor importante para prolongar el tiempo de liberación de un compuesto activo en aplicaciones de envases activos.

CONCLUSIONES

La infiltración de NLS depende de la estructura porosa del material, un material poroso permitirá la penetración de las NLS infiltrándose y alojándose en los canales de éste. Debido a la estructura cerrada del PSE, las NLS forman un recubrimiento en la superficie que permite obtener un sistema de liberación controlada de utilidad en la conservación de alimentos.

La aplicación de NLS sobre las charolas de PSE no afecta la resistencia mecánica del material, ya que no se presentaron diferencias significativas con respecto al PSE sin tratamiento. Sin embargo, se debe controlar la cantidad de NLS aplicadas al PSE ya que las propiedades ópticas se ven afectadas a una concentración del 100 %, presentando un cambio de color de blanco a amarillo influyendo en la aceptación visual del consumidor.

La liberación del compuesto activo se desarrolla lentamente en condiciones de refrigeración permitiendo su aplicación potencial como un envase activo de liberación controlada en condiciones de transporte, distribución y almacenamiento frigorífico.

Las NLS utilizadas como un sistema de liberación controlada tienen la ventaja de liberar un compuesto activo de forma continua con un bajo coeficiente de difusión efectivo, manteniendo la liberación a concentración constante durante un tiempo prolongado, de esta manera, su aplicación en envases activos está dirigida a liberar compuestos de interés alimenticio como antioxidantes, agentes antimicrobianos, sabores y olores.

La nanotecnología tiene la posibilidad de generar sistemas estables capaces de controlar el efecto de conservación de productos alimenticios y el potencial para generar envases activos con sistemas que pueden incidir en el incremento de vida útil de diferentes alimentos.

BIBLIOGRAFÍA

- ✓ Acosta, E. (2009). *Bioavailability of nanoparticles in nutrient and nutraceutical delivery*. Current Opinion in Colloid & Interface Science. 14(1). P.p. 3–15.
- ✓ Andreetta A. H. (2003). *Fármacos de acción prolongada: Mecanismos de liberación. Usos de distintos modelos*. Latin America Journal Pharm. 22 (4). P.p. 355-64.
- ✓ AIMPLAS Instituto Tecnológico del Plástico. (2006). *Envase activo e inteligente*. España. P.p. 8-19.
- ✓ Almenar, E., Catala, R., Hernández-Muñoz, P. y Gavara, R. (2008), *Optimization of an active package for wild strawberries based on the release of 2-nonanone*. LWT Food Science and Technology. 42(2). P.p. 587-593.
- ✓ Askeland, D. R. (1987). *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Grupo editorial Iberoamericana. Mexico. P.p. 97-117.
- ✓ Asociación Nacional de Poliestireno Expandido (ANAPE). (2003). *Libro blanco del EPS*. EUMEPS. P.p. 19-30
- ✓ Avella. M., De Vlieger. J. J., Errico, M. E., Fischer, S., Vacca, P., y Volpe. M. G. (2005) *Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications*. Food Chemistry. 93(3). P.p. 467–474.
- ✓ Badui, D. S. (2006). *Química de alimentos*. 4ta edición. Pearson Addison Wesley. México. P.p. 536-538.
- ✓ Brody, A. L., Bugusu, B., Han J. H., Sand C. K. y Mchug, T. H. (2008). *Innovative food packaging solutions*. Journal Food Science. 73(8). P.p. 107-117.
- ✓ Brody, A. L. (2001). *Active packaging for food application*. CRC Press. USA. P.p. 131-188.
- ✓ Brown, E. W. (1992). *Plastic in food packaging. Properties, design and fabrication*. 1ª edición. Marcel Dekker Inc. USA. P.p. 42, 116-121.
- ✓ Buonocore, G.G., Del Nobile, M.A., Panizza, A., Corbo, M.R. y Nicolais, L. (2003a). *A general approach to describe the antimicrobial agent release from highly swellable films intended for food packaging applications*. Journal of Controlled Release. 90. P.p. 97–107.

- ✓ Buonocore, G.G., Del Nobile, M.A., Panizza, A., Bove, S., Battaglia, G. y Nicolais, L. (2003b). *Modeling the Lysozyme Release Kinetics from Antimicrobial Films Intended for Food Packaging Applications*. Journal of Food Science. 68(4). P.p. 1365-1370.
- ✓ Camo, J., Beltrán, J. A. y Roncales, P. (2008). *Extension of the display life of lamb with an antioxidant active packaging*. Meat Science. 80(40). Pág, 1086-1091.
- ✓ Chaudhry, Q., Scotter, M., Blackburn, J., Ross, B., Boxall, A., Castle, L., Aitken, R., y Watkins, R. (2008). *Applications and implications of nanotechnologies for the food sector*. Food Additives and Contaminants. 25(3). P.p. 241–258.
- ✓ Coles, R., McDowell, D. y M. J. Kirwan. (2004). *Manual de envasado de alimentos y bebidas*. 1ª edición. A. Madrid Vicente y Mundi-Prensa. España. P.p. 17-20.
- ✓ Crank, J., *Mathematics of diffusion*. Segunda edición. Oxford: Clarendon Press. USA. 1975.
- ✓ De La Cruz, M. M. (2010). *Preparación, Caracterización Y Uso De Nanopartículas Farmacéuticas (Investigación Bibliográfica)*. Facultad De Estudios Superiores Cuautitlán. UNAM. Cuautitlán Izcalli. Edo. De Mex. P.p. 1-79.
- ✓ Del Nobile, M. A., Conte, A., Buonocore, G. G., Incoronato, A. L., Massaro, A. y Panza, O. (2008). *Active packaging by extrusion processing of recyclable and biodegradable polymers*. Journal Food Engineering. 93(1). P.p. 1-6.
- ✓ Escobar L. J., García M. D., Zaldivar D. y Katime, I. (2002). *Hidrogeles. principales características en el diseño de sistemas de liberación controlada de fármacos*. Revista Iberoamericana Polímeros. 3(3). P.p. 1-25.
- ✓ Gemili, S., Yemenicioglu, A. y Altinkaya, S. A. (2009). *Development of cellulose acetate based antimicrobial food packaging materials for controlled release of lysozyme*. Journal of Food Engineering. 90. P.p. 453–462.
- ✓ Gonzalez, A., Porras, I., Bañón. S. y Fernadez. J. A. (1999). *Caracterizacion Colorimetrica De Diversos Cultivares De Gerbera (Gerbera Jamesonii) Para Flor Cortada*. Dpto. De Ingeniería Aplicada. Area De Producción Vegetal. Universidad De Murcia. Investigación Agrícola. 14(1-2). P.p. 217-223.
- ✓ Gutierrez, L., Sánchez C., Batlle, R. y Nerin, C. (2009). *New antimicrobial active package for bakery products*. Trends in Food Science & Technology. 20(2). P.p. 92-99.

- ✓ Han, J.H y Floros, J.D. (1998). *Simulating diffusion model and determining diffusivity of potassium sorbate through plastics to develop antimicrobial packaging films*. Journal of Food Processing and Preservation. 22(2). P.p. 107-122.
- ✓ Jiménez, C. P. E. Y López, P. M. R. (2009). “*Evaluación Del Potencial Uso De Nanopartículas Lipídicas Sólidas En El Recubrimiento De Película Acuoso*”. Facultad De Estudios Superiores Cuautitlán. UNAM. Cuautitlán Izcalli. Edo. De Mex. P.p. 1-67.
- ✓ Kerry, J. P., O’Grady, M. N. y Hogan, S. A. (2006). *Past, current and potential utilisation of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review*. Meat Science. 74. P.p. 113–130
- ✓ Luykx, D. M. A. M., Peters, R. J. B., Van Ruth, S. M. y Bouwmeester, H. (2008). *A review of analytical, methods for the identification and characterization of nano delivery systems in Food*. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 56(18). P.p. 8231–8247.
- ✓ Márquez, J. E. (2004). *Nanobioética, nanobiopolítica y nanotecnología*. Salud Uninorte. 24 (1). P.p. 140-157.
- ✓ Mangiacapra, P., Gorrasi, G., Sorrentino, A., y Vittoria, V. (2006). *Biodegradable nanocomposites obtained by ball milling of pectin and montmorillonites*. Carbohydrate Polymers. 64(2). P. p. 516–523.
- ✓ Mehnert, W. y Mäder, K. (2001). *Solid lipid nanoparticles. Production, characterization and applications*. Advanced Drug Delivery Reviews. 47(2-3). P.p. 165–196
- ✓ Moncada, A. E. (2007). *Nanotecnología, aplicaciones en embalajes para alimentos y productos farmacéuticos*. Revista de la Facultad de Química Farmacéutica. Universidad de Antioquia. 14(2). P.p. 114-120
- ✓ Müller, R. H., Mäder, K., y Gohla, S. (2000). *Solid lipid nanoparticles (SLN) for controlled drug delivery, a review of the state of the art*. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. 50(1). P.p. 161-177.
- ✓ Müller, R.H., Radtke, M., y Wissing, S.A. (2002). *Solid lipid nanoparticles (SLN) and nanostructured lipid carriers (NLC) in cosmetic and dermatological preparations*. Advanced Drug Delivery Reviews 54 Suppl. 1. P.p. 131–155

- ✓ Nickols-Richardson, S. (2007). *Nanotechnology: Implications for food and nutrition professionals*. Journal of the American Dietetic Association. 107 (9). P.p. 1494-1497.
- ✓ Ning, W., Xingxiang, X., Na, H., y Shihe, B. (2009). *Effect of citric acid and processing on the performance of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites*. Carbohydrate Polymers. 76(1). P.p. 68–73.
- ✓ Quintanar, G. D., Tamayo, E. D., Ganem, Q. A., Allémann, E., y Doelker, E. (2005). *Adaptation and optimization of the emulsification-diffusion technique to prepare lipidic nanospheres*. European Journal of Pharmaceutical Sciences. 26(4). P.p. 211–218
- ✓ Quintavalla, S. y Vicini, L. (2002). *Antimicrobial food packaging in meat industry*. Meat Science. 62 (3). P.p. 373–380.
- ✓ Ramos, D., M. Gómez, D. Fernández, y Nuñez, L. (2007). *Microesferas biodegradables de liberación controlada para la administración parenteral*. Rev. Cubana Farm. 4(1). P.p. 56-64.
- ✓ Rhim J. W., Hong, S. I. y Ha, C. S. (2009). *Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films*. LWT Food Science and Technology. 42(2). P.p. 612–617.
- ✓ Rhim, J. W, Hong, S., Park, H. M., y Perry K. W. (2006). *Preparation And Characterization Of Chitosan-Based Nanocomposite Films With Antimicrobial Activity*. J. Agric. Food Chem. 54(2). P.p. 5814-5822.
- ✓ Rodríguez, C. I., Domínguez, D. C., Escobar C. J., Leyva, G. G., Ganem, Q. A., y Quintanar G. D. (2009) *Nanoparticle infiltration to prepare solvent-free controlled drug delivery systems*. International Journal of Pharmaceutics. 37(1). P.p. 177–181.
- ✓ Rubin, I. I. (1999). *Materiales plásticos, propiedades y aplicaciones*. Limusa Noriega Editores. México. P.p.131-170.
- ✓ Sáez V., Hernáez E. y Sanz A. L. (2004) *Mecanismos de liberación de fármacos desde materiales polímeros*. Revista Iberoamericana de Polímeros. 4(1). P.p. 55-70.
- ✓ Sanguansri, P. y Augustin, M. A. (2006). *Nanoscale materials development a food industry perspective*. Trends in Food Science & Technology. 17. P.p. 547-556
- ✓ Siepmann, J. y Peppas, N.A. (2001). *Modeling of drug release from delivery systems based on hydroxypropyl methylcellulose (HPMC)*. Advanced Drug Delivery Reviews. 48. P.p. 139–157.

- ✓ Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S. y Rosa, M. D. (2008). *Biodegradable polymers for food packaging: a review*. Trends in Food Science & Technology. 19(12). P.p. 634-643.
- ✓ Sorrentino, A., Gorrasi, G. y Vittoria, V. (2007). *Potential perspectives of bionanocomposites for food packaging applications*. Trends Food Sci. Technol. 18. P.p. 84-95.
- ✓ Sozer, N. y Kokini, J. L. (2008). *Nanotechnology and its applications in the food sector*. Trends in Biotechnology. 27(2). P.p. 82-89.
- ✓ Suppakul, P., Miltz, J., Sonneveld, K., y Bigger, S.W. (2003). *Active Packaging Technologies with an Emphasis on Antimicrobial Packaging and its Applications*. Journal of Food Science. 68(2). P.p. 408-420.
- ✓ Teerakarn, A., Hirt, D.E., Acton, J.C., Rieck, J.R., y Dawson P.L. (2002). *Nisin Diffusion In Protein Films: Effects Of Film Type And Temperature*. Journal Of Food Science Vol. 67(8). P.p. 3019 -3025.
- ✓ Vermeiren, L., Devlieghere, F., van Beest, M., De Kruijf, N. y Debevere, J. (1999). *Developments in the active packaging of foods*. Trends in Food Science and Technology. 10. P.p. 77-86.
- ✓ Weiss, J., Takhistov, P., y McClements, D. J. (2006). *Functional materials in food nanotechnology*. Journal of Food Science. 71(9). P.p. 107-116.
- ✓ Weiss J., Decker, E. A., McClements, D. J., Kristbergsson, K., Helgason, T. y Awad, T. (2008). *Solid lipid nanoparticles as delivery systems for bioactive food components*. Food Biophysics. 3(2). P.p. 146-154.
- ✓ Wissing, S.A., Kayser, O y Müller, R.H. (2004). *Solid lipid nanoparticles for parenteral drug delivery*. Advanced Drug Delivery Reviews. 56(9). P.p. 1257-1272.
- ✓ Yam, K.L, Takhistov, P. T, y Miltz, J. (2005) *Intelligent packaging: concepts and applications*. Journal Food Science. 70(1). P.p.1-10.

PÁGINAS ELECTRÓNICAS

- ✓ Asociación Nacional de Poliestireno Expandido. (2009). Envase y embalaje, Propiedades del PSE. www.anape.es
- ✓ Textos científicos. (2009). Poliestireno expandido. www.textoscientificos.com

APENDICES

APÉNDICE A.
CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN EFECTIVO (D).

$$\frac{Mt}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp\left(-\frac{Dq_n^2 t}{L^2}\right) \quad \text{Ec. A1}$$

(Crank, 1975)

Donde

- q_n Raíces positivas de la $\alpha q_n J_0(q_n) + 2J_1(q_n) = 0$,
- α a/KL
- D Coeficiente de difusión efectivo del colorante en el recubrimiento (cm^2/s).
- L Espesor del recubrimiento (cm)
- M_t $m_t - m_{\infty}$ Cantidad total de colorante desorbido del recubrimiento al tiempo t (g).
- M_{∞} $m_0 - m_{\infty}$ Cantidad total de colorante desorbido del recubrimiento en el equilibrio (g)
- t Tiempo (s)

Los datos de las raíces positivas de $\alpha q_n J_0(q_n) + 2J_1(q_n) = 0$, se obtuvieron mediante la siguiente tabla:

Cuadro A1. Raíces de $\alpha q_n J_0(q_n) + 2J_1(q_n) = 0$ (Crank, 1975).

Fractional uptake	α	q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_6
0	∞	2.4048	5.5201	8.6537	11.7915	14.9309	18.0711
0.1	9.0000	2.4922	5.5599	8.6793	11.8103	14.9458	18.0833
0.2	4.0000	2.5888	5.6083	8.7109	11.8337	14.9643	18.0986
0.3	2.3333	2.6962	5.6682	8.7508	11.8634	14.9879	18.1183
0.4	1.5000	2.8159	5.7438	8.8028	11.9026	15.0192	18.1443
0.5	1.0000	2.9496	5.8411	8.8727	11.9561	15.0623	18.1803
0.6	0.6667	3.0989	5.9692	8.9709	12.0334	15.1255	18.2334
0.7	0.4286	3.2645	6.1407	9.1156	12.1529	15.2255	18.3188
0.8	0.2500	3.4455	6.3710	9.3397	12.3543	15.4031	18.4754
0.9	0.1111	3.6374	6.6694	9.6907	12.7210	15.7646	18.8215
1.0	0	3.8317	7.0156	10.1735	13.3237	16.4706	19.6159

Se seleccionó 0.1 debido al número de veces que se tomó la muestra con respecto al tiempo de proceso. Siendo 6 muestreos/60min de tiempo de liberación = 0.1

Posteriormente, se realizó la sumatoria de los términos q_n y α , ver Cuadro A2, y se aplicaron logaritmos naturales a la ecuación para obtener una expresión parecida a la ecuación de una recta, ver Ec. A2, mediante la cual se determinó el coeficiente de difusión efectivo, ver figura A1.

Cuadro A2. Sumatoria de las raíces positivas para $\tan q_n = -\alpha q_n$.

$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \alpha (1+\alpha)}{1+\alpha +\alpha^2 q_n^2}$	0,35081	0,07160	0,02945	0,01592	0,00994	0,00679	0,4845
$\sum q_n$	6.2111	30.9125	75.3302	139.4832	223.3769	327.0057	802.3197

Por lo tanto la ecuación para determinar el coeficiente de difusión es la siguiente:

$$\ln \frac{m_t - m_{\infty}}{m_o - m_{\infty}} = \ln 0.5155 + \left(-802.3197 \frac{D}{L^2} \right) t \quad \text{Ec. A2}$$

Donde la pendiente de la recta = $m = -802.3197D/L^2$

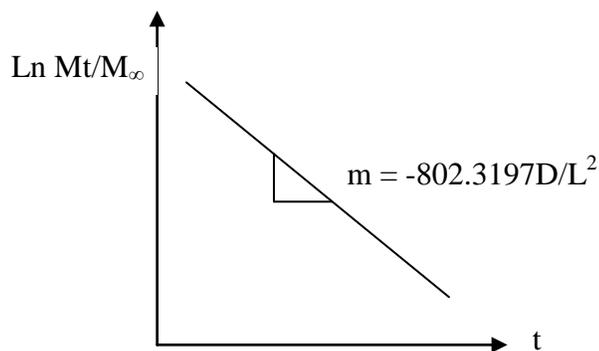


Figura A1. $\ln M_t/M_{\infty}$ en función de tiempo.

APÉNDICE B.
ANÁLISIS DE VARIANZA PARA EN COEFICIENTE DE DIFUSIÓN EFECTIVO.

Coeficiente de difusión efectivo (cm ² /min)						
	D Ta 100	D Ta 50	D Ta 25	D 4°C 100	D 4°C 50	D 4°C 25
1	3,6011E ⁻¹¹	3,9898E ⁻¹¹	1,6207E ⁻¹²	1,9237E ⁻¹¹	8,4194E ⁻¹²	1,8926E ⁻¹²
2	3,2287E ⁻¹¹	5,6126E ⁻¹²	1,3000E ⁻¹¹	2,8091E ⁻¹¹	5,9672E ⁻¹²	1,1619E ⁻¹²
3	3,1117E ⁻¹¹	5,3034E ⁻¹²	1,4762E ⁻¹¹	2,0800E ⁻¹¹	5,2064E ⁻¹²	1,1970E ⁻¹²

ANOVA Difusividad					
Source	DF	SS	MS	F	P
Factor	5	0,0000000	0,0000000	5,09	0,010
Error	12	0,0000000	0,0000000		
Total	17	0,0000000			

Prueba de Tuckey			
Level	N	Mean	StDev
D Ta 100	3	3,31383E-11	2,55566E-12
D Ta 50	3	1,69380E-11	1,98845E-11
D Ta 25	3	9,79423E-12	7,13310E-12
D 4°C 100	3	2,27093E-11	4,72573E-12
D 4°C 50	3	6,53100E-12	1,67906E-12
D 4°C 25	3	1,41717E-12	4,12111E-13

Pooled StDev = 0,00000000008927

D Ta 100 subtracted from:

	Lower	Center	Upper
D Ta 50	-4,068E-11	-1,620E-11	8,280E-12
D Ta 25	-4,782E-11	-2,334E-11	1,136E-12
D 4°C 100	-3,491E-11	-1,042E-11	1,405E-11
D 4°C 50	-5,108E-11	-2,660E-11	-2,126E-12
D 4°C 25	-5,620E-11	-3,172E-11	-7,240E-12

D Ta 50 subtracted from:

	Lower	Center	Upper
D Ta 25	-3,162E-11	-7,143E-12	1,7337E-11 =
D 4°C 100	-1,870E-11	5,771E-12	3,0252E-11 =
D 4°C 50	-3,488E-11	-1,040E-11	1,4074E-11
D 4°C 25	-4,000E-11	-1,552E-11	8,9602E-12

D Ta 25 subtracted from:

	Lower	Center	Upper
D 4°C 100	-1,156E-11	1,291E-11	3,7396E-11
D 4°C 50	-2,774E-11	-3,263E-12	2,1217E-11 =
D 4°C 25	-3,285E-11	-8,377E-12	1,6104E-11 =

D 4°C 100 subtracted from:

	Lower	Center	Upper
D 4°C 50	-4,0659E-11	-1,617E-11	8,3027E-12
D 4°C 25	-4,5773E-11	-2,129E-11	3,1888E-12

D 4°C 50 subtracted from:

	Lower	Center	Upper
D 4°C 25	-2,9594E-11	-5,113E-12	1,9367E-11 =

