



Facultad de Veterinaria
Universidad Zaragoza



Trabajo Fin de Grado en Ciencia y Tecnología de los alimentos

Caracterización y aplicabilidad de envases bio-basados en productos vegetales mínimamente procesados.

Characterization and applicability of bio-based packaging in minimally processed products.

Autor/es

Miguel Ángel Armingol Marro

Director/es

Jaime González Buesa, María Luisa Salvador Solano

Facultad de Veterinaria

2020

Índice

1	Resumen	1
	Abstract	2
2	Introducción	3
3	Justificación y objetivos	6
4	Materiales y métodos	7
4.1	Material biobasado	7
4.2	Caracterización de las propiedades barrera del PLA	7
4.2.1	Descripción de los equipos utilizados	7
4.2.2	Preparación de las muestras	9
4.2.3	Ensayos realizados	10
4.3	Estudio de la aplicabilidad del PLA	10
4.3.1	Casos analizados	10
4.3.2	Descripción del programa informático	11
4.3.3	Cálculo de la permeabilidad del film con microperforaciones	14
5	Resultados y discusión	15
5.1	Permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno del PLA	15
5.2	Aplicabilidad del PLA para envasado de productos vegetales mínimamente procesados	20
5.2.1	Elección de las características del film	22
5.2.2	Efecto de la ruptura de la cadena de frío	25
6	Conclusiones	26
	Conclusions	28
7	Valoración personal y aportaciones en materia de aprendizaje	29
8	Bibliografía	30

1 Resumen

El ácido poliláctico (PLA) es un plástico biobasado con buenas características mecánicas, alto grado de transparencia, una permeabilidad al vapor de agua más alta a la de otros films convencionales y una moderada permeabilidad al oxígeno. Además, se trata un plástico compostable dependiendo de sus características y cuyas emisiones de CO₂ generadas a lo largo de toda su cadena de producción son menores a las de plásticos de origen petroquímico.

Los vegetales en cuarta gama es un sector en crecimiento que produce gran cantidad de residuos plásticos de origen sintético. Por ello, resulta interesante comprobar las características y las posibilidades del uso de plásticos biodegradables como el PLA.

Los objetivos de este trabajo son, en primer lugar, determinar la permeabilidad del PLA utilizando equipos que permitan establecer la tasa de transmisión de oxígeno y de vapor de agua a través de un film de este material en diferentes condiciones de humedad y temperatura, y así poder estudiar su influencia. En segundo lugar, estudiar la aplicabilidad del PLA en el envasado de productos vegetales mínimamente procesados. Para ello, mediante un modelo matemático se ha simulado cómo evolucionaría la composición gaseosa en el interior de estos envases, comparando los resultados obtenidos con los de polipropileno orientado (OPP), ya que es el material convencional más habitualmente usado para estos productos. De esta manera se determinaron las características de los films capaces de generar las atmósferas más adecuadas para los diferentes productos analizados (arándanos, brócoli, fresa y manzana). Además, se ha evaluado el efecto de la ruptura de la cadena de frío sobre la composición gaseosa establecida dentro de estos envases.

Los resultados obtenidos muestran que la permeabilidad del PLA al vapor de agua a humedad relativa constante disminuye al aumentar la temperatura mientras que la permeabilidad al oxígeno varía con la temperatura siguiendo una dependencia de tipo Arrhenius. La permeabilidad al oxígeno del PLA disminuye al aumentar la humedad relativa entre el 0% y el 50%, mientras que para humedades mayores al 50% la permeabilidad al oxígeno apenas varía.

Para que en el interior de los envases de PLA se alcancen las atmósferas requeridas para preservar la calidad de los diferentes productos mínimamente procesados que se han estudiado (arándanos, floretes de brócoli, fresas y gajos de manzana) es necesario que el film esté microperforado, dependiendo el número y tamaño de las microperforaciones de cada producto y de las características del envasado (peso de producto, volumen libre, espesor del film y área de intercambio gaseoso). Estos envases son muy sensibles a la ruptura de la cadena frío ya que es posible que se produzca el agotamiento del oxígeno a las pocas horas.

Abstract

Polylactic acid (PLA) is a bio-based plastic, these films have weak mechanical properties and poor barrier properties compared to more conventional packaging plastics. Despite this, PLA has good mechanical properties, a high degree of clarity, higher water vapour permeability than other conventional films and moderate oxygen permeability. In addition, it is a compostable plastic depending on its characteristics and its CO₂ emissions generated throughout its production chain are lower than those of plastics of petrochemical origin.

Vegetables in the pre-prepared convenience food range is a growing sector that produces a large amount of plastic waste of synthetic origin. It is therefore interesting to check the characteristics and possibilities of using biodegradable plastics such as PLA.

The objectives of this work are, firstly, to determine the permeability of PLA using equipment that enables the oxygen and water vapour transmission rate through a film of this material to be established under different humidity and temperature conditions, and thus to be able to study its influence. Secondly, to study the applicability of PLA in the packaging of minimally processed vegetable products. To do this, using a mathematical model, has been simulated how the gaseous composition inside these containers would evolve, comparing the results obtained with those of oriented polypropylene (OPP), as this is the most commonly used conventional material for these products. In this way, the characteristics of the films capable of generating the most suitable atmospheres for the different products analyzed (blueberries, broccoli, strawberries and apples) were determined. In addition, the effect of breaking the cold chain on the gaseous composition established within these packages was evaluated.

The results obtained show that the permeability of PLA to water vapour at constant relative humidity decreases with increasing temperature while the permeability to oxygen varies with temperature following an Arrhenius type dependence. The oxygen permeability of PLA decreases as the relative humidity increases between 0% and 50%, while for humidities greater than 50% the oxygen permeability hardly varies at all.

In order to achieve the required atmospheres inside PLA containers to preserve the quality of the different minimally processed products studied (blueberries, broccoli florets, strawberries and apple segments) it is necessary for the film to be microperforated, depending on the number and size of the microperforations for each product and the characteristics of the container (product weight, free volume, film thickness and gas exchange area). These packages are very sensitive to the break of the cold chain as it is possible for oxygen to be exhausted within a few hours.

2 Introducción

Los productos vegetales mínimamente procesados, también denominados productos en IV gama o “fresh-cut” en la terminología inglesa, se caracterizan por mantener las propiedades nutricionales y organolépticas similares a las de las frutas y hortalizas de las que proceden, pero que están listos para su consumo inmediato o bien preparados para su cocinado posterior (Artés, 2018). En la elaboración de este tipo de productos se incluyen una serie de operaciones unitarias (selección, clasificación, lavado, cortado y/o pelado) previas a un envasado posterior, requiriendo condiciones de refrigeración durante toda la cadena de producción, distribución y comercialización.

Con este tipo de productos se cubren las necesidades de un sector, cada vez más amplio de la población, que, por los cambios de hábitos, dispone de poco tiempo para la preparación y cocinado de los alimentos (Martín-Diana et al., 2007), pero que demanda alimentos saludables (Sloan, 2009), siendo uno de los que mejores tasas de crecimiento tienen dentro del subsector agroalimentario (Qadri et al., 2015; Artés, 2018). Con estos productos se amplía la oferta de frutas y hortalizas frescas a un público cada vez más concienciado de los efectos beneficiosos del consumo de productos hortofrutícolas sobre la salud. En este aspecto, los vegetales mínimamente procesados pueden favorecer el consumo global de frutas y hortalizas y el cumplimiento de las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud (2007) de consumir como mínimo 400 g diarios de frutas y verduras. El consumo de estas cantidades de frutas y verduras es importante ya que asegura el consumo suficiente de la mayoría de los micronutrientes, fibra dietética y otros nutrientes esenciales (Conner et al., 2014). Además, lleva asociadas mejoras en la salud, como reducción de la probabilidad de sufrir una enfermedad coronaria, un infarto (Hartley et al., 2013), algunos tipos de cáncer (Nichenametla et al., 2006) o diabetes (Mozaffarian, 2017). En 2017 se registraron 3,9 millones de muertes al año debido a deficiencias en el consumo de frutas y verduras (OMS, 2019).

El envasado constituye la última operación en la producción de productos vegetales mínimamente procesados. El papel fundamental del envase alimentario es el de contener al producto al tiempo que proporciona un aspecto atractivo para el consumidor de manera que facilita su compra (Verbeke, 2004). Sin embargo, en este tipo de productos el envase es crucial para retardar la pérdida de calidad. El envasado en atmósferas modificadas (MAP) es una tecnología muy empleada que se basa en conseguir una determinada composición gaseosa en el entorno del producto, gracias a la interacción entre la respiración del propio producto y el intercambio gaseoso a través del envase, lo que permite conseguir atmósferas enriquecidas en CO₂ y bajas en O₂ con respecto a las del aire.

Con una atmósfera adecuada se puede reducir la actividad respiratoria, la producción de etileno, frenar el crecimiento microbiológico y las pérdidas nutricionales del producto (Roohinejad et al. 2017; Vermeulen et al., 2018). Normalmente, atmósferas con concentraciones de CO₂, entre 1 y el 5% son suficientes para aumentar la vida útil de este tipo de productos (Wilson et al., 2019). Sin embargo, una atmósfera inapropiada puede originar efectos no deseados, como desórdenes fisiológicos o la aparición de metabolismos respiratorios anaerobios, con la consecuente producción de metabolitos. Por ejemplo, se ha demostrado que bajas concentraciones de O₂ pueden causar cambios en productos como el melón (Amaro et al., 2011) o desarrollar olores desagradables en otros como las espinacas (Tudela et al. 2013). Por ello, es necesario contemplar las características del producto a envasar para conocer las concentraciones de O₂ y CO₂, óptimas para cada producto.

A pesar de todo, otro aspecto fundamental relacionado con los productos mínimamente procesados es la necesidad de utilizar temperaturas de refrigeración para conseguir alargar la vida útil. Uno de los principales problemas relacionados con este aspecto es la ruptura de la cadena de frío. Las variaciones constantes en la temperatura dificultan el mantenimiento de una composición gaseosa constante al variar la permeabilidad del plástico y el metabolismo respiratorio del vegetal (Cliffe-Byrnes y O'Beirne, 2007).

Tradicionalmente, para el envasado de alimentos se han utilizado plásticos como el polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) o tereftalato de polietileno (PET) (Mangaraj et al., 2009) que son muy útiles ya que son resistentes al deterioro, tienen un precio relativamente bajo, con buenas propiedades mecánicas y de transpirabilidad a los gases. Sin embargo, estos materiales son derivados del petróleo y no son biodegradables, lo que genera un grave problema de contaminación ambiental (Robertson, 2012).

Dado que las políticas de desarrollo sostenible han aumentado junto con la creciente preocupación por los problemas medioambientales y la sostenibilidad, ahora la sociedad se enfrenta a un requerimiento y una urgencia cada vez mayores para identificar nuevos materiales de envasado biodegradables y de base biológica (Siracusa et al., 2008; Ierna et al., 2017).

Existen muchos estudios sobre la adaptación de las condiciones de envasado para la preservación de productos mínimamente procesados (Del Valle et al., 2009; Costa et al., 2011; Gomes et al., 2012). Sin embargo, solo unos pocos estudios se centran en películas biodegradables o compostables (Almenar et al., 2010; Guillaume et al., 2010; Conte et al., 2011; Joo et al., 2011; González-Buesa et al., 2014; Rizzo et al., 2015; Page et al., 2016; Ierna et al., 2017). Los estudios con materiales de base biológica son limitados, y la evaluación de su desempeño como materiales de envasado para productos mínimamente procesados es reducida (Ierna et al., 2017).

Recientemente, se han publicado algunos estudios sobre la aplicación de materiales totalmente biológicos para frutas y verduras recién cortadas (Pranata et al., 2019), pero se deben realizar más estudios sobre la adaptación y la mejora de los bioplásticos para una aplicabilidad más amplia (Khalil et al., 2018), particularmente en productos nuevos como productos recién cortados.

Los envases biobasados son aquellos producidos a partir de materia primas biológicas. Entre las más estudiadas y utilizadas para el envasado de alimentos, se encuentran los almidones y sus derivados, el ácido poliláctico (PLA), el succinato de polibutileno (PBS), el polihidroxibutirato (PHB) y el poliéster alifático (PCL). Otras opciones son las películas biobasadas obtenidas a partir de proteínas de trigo, soja, zeína de maíz y gelatina, entre otras (Hernandez-Izquierdo y Krochta, 2008). Desgraciadamente, estos polímeros tienen unas propiedades mecánicas débiles y unas propiedades barrera pobres, además su coste es en ocasiones superior al de los envases derivados del petróleo. Por esto, suelen mezclarse con diferentes polímeros de origen petroquímico para mejorar sus cualidades intentando siempre tener la mayor proporción de polímero biobasado posible (Galvano et al., 2014).

El PLA es un bioplástico con un gran crecimiento en el mercado al funcionar mejor que algunos plásticos sintéticos con un precio menor (Auras et al., 2005). Se trata de un termoplástico obtenido tras la polimerización de ácido láctico producido a partir de la fermentación de glucosa o sacarosa procedentes de caña de azúcar, maíz, remolacha azucarera o tapioca, entre otros (Sorrentino et al., 2007). Posee buenas características mecánicas, alto grado de transparencia y es fácilmente procesable. Además, tiene una permeabilidad al vapor de agua superior a la de los films de polietileno convencionales y una moderada permeabilidad al O₂ (Basha et al., 2011). Las emisiones de CO₂ a lo largo de la cadena de producción del PLA son de 4 kg de CO₂ por cada kilogramo de polímero. Es decir, son menores que las de otros plásticos convencionales como el PS que emite 5,11 kg de CO₂ por kilogramo de plástico. Estos valores pueden variar según el medio de transporte utilizado (Ingrao et al., 2015).

El PLA es un material biobasado y biodegradable, tal y como demostró Sinclair en 1996. Además, se trata de un material compostable ya que su final de ciclo incluye la opción del compostaje industrial produciendo biogás y/o compost según la norma EN 13432 de European bioplastics (Ercros, 2019). Con estudios como el realizado por Rudnik en su libro *Compostable Polymer Materials* se ha demostrado que, en condiciones de aerobiosis simuladas en laboratorio, se había degradado el 60% del carbón orgánico presente en el PLA pasando a ser CO₂ en 180 días.

El uso de films de PLA para el envasado de productos mínimamente procesados requiere todavía de muchos estudios que pasan por caracterizar su comportamiento en las condiciones

reales en las que se conservan este tipo de productos. Entre los parámetros por conocer se encuentran la permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno a bajas temperaturas (0-7°C), así como la influencia de la humedad relativa y la temperatura en la permeabilidad. Además, también queda por demostrar su utilidad a la hora de envasar frente a los plásticos más habituales.

3 Justificación y objetivos

Para el envasado de productos vegetales mínimamente procesados se ha utilizado hasta la actualidad, fundamentalmente, plásticos derivados del petróleo. Estos materiales no son degradables y representan un gran problema medioambiental global por lo que existe un creciente interés en sustituirlos por envases biobasados. Sin embargo, el uso de materiales biodegradables está limitado por las pobres propiedades barrera y débiles propiedades mecánicas, que en términos generales presentan. El ácido poliláctico (PLA) es un material biobasado y biodegradable, de precio económico en comparación con otros plásticos biobasados, con buenas propiedades mecánicas y moderadas permeabilidades al oxígeno y al vapor de agua en comparación con otros materiales también biobasados.

Los productos vegetales mínimamente procesados son un sector que ha experimentado en los últimos años un fuerte crecimiento y en el que los films biobasados como el PLA se postulan como una alternativa que permite mantener la calidad del producto reduciendo el impacto negativo que generan desde el punto de vista medioambiental.

Partiendo de estas premisas, los dos objetivos fundamentales de este trabajo han sido en primer lugar caracterizar las propiedades barrera de films y envases elaborados con PLA, determinándose la tasa de transmisión para el oxígeno y el vapor de agua. Además, se ha analizado la influencia de la temperatura y de la humedad en la permeabilidad de este material.

El otro objetivo fue evaluar la aplicabilidad del PLA en el envasado de productos vegetales mínimamente procesados. Para ello, se ha simulado la evolución de la composición gaseosa en el interior de envases que contenían productos de diferentes velocidades de respiración y que requerían para su envasado de atmósferas diferentes para mantener la calidad. Este estudio se ha realizado con arándanos, brócoli, fresas y manzanas. Los resultados obtenidos se han comparado con los de un envasado convencional con un material de origen petroquímico como el polipropileno orientado (OPP). Tras este estudio se pretendían establecer las características del envase más adecuadas para cada producto y la influencia en la atmósfera de envasado de la ruptura de la cadena de frío.

4 Materiales y métodos

4.1 Material biobasado

El material objeto de estudio fue el ácido poliláctico, PLA, (Earthfirst[®] PLA BCFB Fabricated, Sidaplax, Gante, Bélgica) laminado como film de 40 μm de espesor (ASTM D4321) lo que implica 20 m^2/kg (ASTM D4321), con un peso específico de 1,25 g/cm^3 (ASTM D792), una tensión máxima de tracción (tensile peak stress) de 56 N/mm^2 (ASTM D882) y una elongación en la ruptura $>200\%$ (ASTM D882).

4.2 Caracterización de las propiedades barrera del PLA

4.2.1 Descripción de los equipos utilizados

Para la determinación de las propiedades barrera del PLA se utilizaron dos equipos recientemente adquiridos por el Centro de Investigación y Tecnología Agroalimentaria de Aragón. Se trata del OX-TRAN[®] Model 2/22 y el PERMATRAN-W[®] Model 3/34 (Mocon, Minneapolis, EE. UU), Figura 1.



Figura 1. Equipos con los que se caracterizó las propiedades barrera del PLA (OX-TRAN y PERMATRAN).

El equipo OX-TRAN permite determinar la velocidad de transmisión del oxígeno a través de un film o envase. Dispone de dos celdas de análisis y cada celda está dividida en dos partes, entre ellas se encuentra el material a testear. Por una de las partes circula el gas transportador o de arrastre y por la otra el oxígeno. El gas de arrastre es una mezcla de nitrógeno e hidrógeno que previamente se hace pasar a través de un catalizador que elimina el posible oxígeno residual que pudiese contener. El oxígeno permea a través del film que se encuentra entre ambas zonas y se mezcla con el gas de arrastre. La mezcla de estos gases se analiza gracias a un detector de oxígeno culométrico.

En la Figura 2, se muestra un esquema de la celda de análisis. Además, este equipo permite variar la temperatura a la que se trabaja entre 10 y 40°C y gracias a ello se puede determinar cómo afecta la temperatura a la velocidad de transmisión del oxígeno. Otro aspecto que es posible modificar a ambos lados de la celda es la humedad relativa (HR), se trabaja con HR de entre 0-90%. Esto permite conocer el efecto que tiene la humedad relativa en la velocidad de transmisión de oxígeno. Este equipo mide tasas de transmisión entre 0,0005 y 200 mL/m²día. Las condiciones ambientales para que el equipo funcione correctamente son 22°C ± 2°C, una HR de entre el 20 y el 80%, una presión barométrica de entre 400 y 850 mm Hg y una altitud máxima de 2500 metros sobre el nivel del mar.

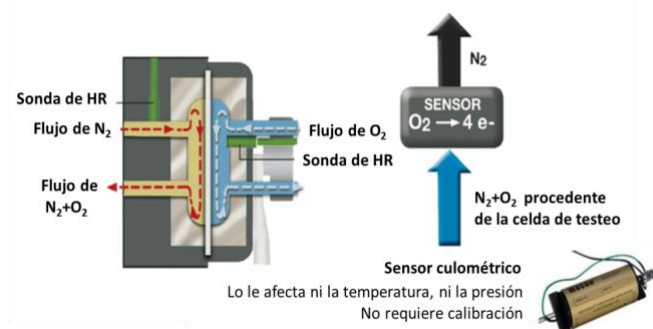


Figura 2. Celda de análisis del OX-TRAN.

En el caso de que se quiera analizar un envase, el equipo dispone de las conexiones necesarias para conectarlo, de manera que el gas transportador entra en el interior del envase para arrastrar al oxígeno contenido en el aire que rodea al envase y que ha permeado desde el exterior del envase hacia el interior de este. Figura 3.

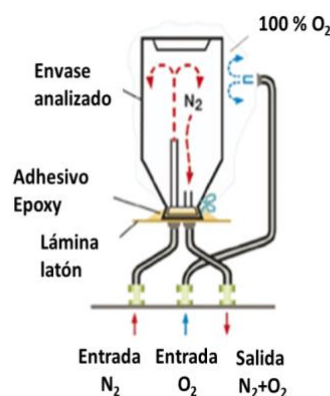


Figura 3. Disposición del OX-TRAN para la medida de la permeabilidad al oxígeno de envases.

El equipo PERMATRAN-W permite determinar la velocidad de transmisión del vapor de agua a través de un film o envase. Para realizar la medición se utiliza una celda similar a la anteriormente descrita para el OX-TRAN. Como gas de arrastre se usa nitrógeno con 0% de

humedad relativa, mientras que por la otra parte de la celda fluye nitrógeno con una humedad relativa regulada por el propio equipo entre el 5 y el 90% (si se desea que sea del 100% se puede usar una esponja húmeda). La temperatura de trabajo puede variarse en el propio equipo tomando valores de entre 10 y 40°C a ambos lados de la celda.

La mezcla de gas de arrastre y vapor de agua pasa por un detector de infrarrojos donde se analiza la concentración de vapor de agua, Figura 4. Con este equipo se pueden determinar tasas de transmisión comprendidas entre 0,005 a 100 g/m² día.

Las condiciones ambientales para el correcto funcionamiento del equipo son una temperatura de 22°C ± 2°C, una HR de entre el 20 y el 80%, una presión barométrica de entre 400 y 850 mm Hg y una altitud máxima de 2500 metros sobre el nivel del mar.

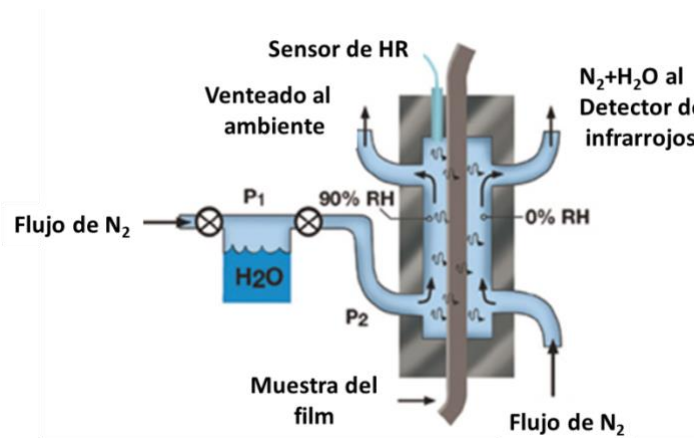


Figura 4. Celda de análisis del PERMATRAN-W.

4.2.2 Preparación de las muestras

Puesto que la velocidad de transmisión del oxígeno y del vapor de agua del PLA se presume que es moderada y que estos equipos tienen un intervalo de detección bastante bajo, es necesario reducir el área de intercambio respecto al que dispone la celda de análisis. Para ello se colocó una muestra del film de 4 cm² entre dos láminas de aluminio adhesivo de 50 μm de espesor y 10,16 x 10,16 cm. A estas láminas se les había hecho un orificio con un sacabocados de 0,79 cm², por lo que esa fue el área del PLA a través de la cual se produjo la transmisión de los gases. Para acoplar esta muestra en la celda de medida se utilizó grasa sellante: en el caso del OX-TRAN se usó grasa sellante Apiezon, T Grease (Manchester, Gran Bretaña) y para el equipo PERMA-TRAN grasa (Dow Corning, 976V (Midland, EE. UU.).

4.2.3 Ensayos realizados

Para determinar la tasa de transmisión de vapor de agua en el equipo PERMA-TRAN se analizaron cuatro muestras a 23, 20, 15, 10°C y 90% de HR generando diferentes presiones de vapor de agua.

Para la tasa de transmisión de oxígeno con el equipo OX-TRAN se utilizaron diferente número de muestras según las condiciones de medida. Se midieron cuatro muestras a 90% de HR y 23, 20, 15 y 10°C de temperatura, mientras que con HR de 70, 50 y 0% y las mismas temperaturas se analizaron dos muestras. Los análisis se realizaron con un test en modo continuo y aplicando un acondicionamiento de 3 horas. Además, la función ReZero se activó y aplicó durante 30 minutos cada vez que se realizaban cuatro medidas. Utilizando esta función se ajusta el valor cero del equipo evitando las posibles variaciones que pueden aparecer durante los ensayos afectando a la precisión del equipo.

4.3 Estudio de la aplicabilidad del PLA

4.3.1 Casos analizados

Los productos vegetales con los que se realizaron las simulaciones fueron: manzana en rodajas, floretes de brócoli, fresas y arándanos. Además, se seleccionaron como plásticos de envasado el PLA y el OPP, siendo este último un plástico de origen petroquímico utilizado habitualmente en el envasado de productos de cuarta gama y vegetales frescos. Los valores de permeabilidad al O₂ y CO₂ de los films de PLA y OPP sin microperforar se muestran en la Tabla 1 a 4°C y 23°C. Para el OPP se han utilizado los datos suministrados en la ficha técnica por el fabricante Amcor Flexibles, P-Plus films. Los valores de permeabilidad al oxígeno, PO₂, del PLA son los obtenidos experimentalmente según se ha descrito en el apartado 4.2. La permeabilidad al dióxido de carbono, PCO₂, del PLA se ha obtenido suponiendo una relación de permeabilidad al dióxido de carbono con respecto al oxígeno, PCO₂/PO₂, similar a la del OPP.

Las características de los envases utilizados en los distintos ensayos son las que se reflejan en la Tabla 2. Para obtener el volumen total de las bolsas se utilizó la herramienta online Pouch Volume Calculator (Baltimore Innovations, Buckinghamshire, Inglaterra). En los envases tipo barqueta se consideró que el film estaba termo sellado sobre la superficie superior de la barqueta y que todo el intercambio gaseoso se producía por dicha superficie.

Tabla 1. Valores de permeabilidad al oxígeno y al dióxido de carbono para PLA y OPP a 4 y 23°C.

	PO2 (mL.mil/m2.dia.atm)	PCO2 (mL.mil/m2.dia.atm)
PLA 4°C	327	1307
OPP 4°C	550	3000
PLA 23°C	586	2928
OPP 23°C	1845	10000

Tabla 2. Características de los envases utilizados habitualmente para envasar los diferentes productos.

Producto	Tipo	Medidas (mm)	Referencia	Volumen total (mL)	S (cm ²)	W (g)	V (mL)
Fresa	Barqueta	141x119x75	(Indesla, 2018)	1258,43	167,79	500	758,43
Brócoli	Bolsa	180x220x80	(Walmart, 2020)	1916	792	907	1009
Manzana	Bolsa	206x155x43	(Amazon, 2020)	1418	638,6	400	1018
Arándano	Barqueta	142x96x34	(Envases Alimentarios, 2020)	463,49	136,32	150	313,49

En primer lugar, se determinó la evolución de la composición gaseosa de estos cuatro productos envasados con los dos tipos de films sin utilizar microperforaciones a 4°C y 23°C con el fin de comprobar la viabilidad para el envasado de estos dos plásticos sin necesidad de realizar perforaciones. Tras ello, se seleccionaron uno o varios films de PLA y OPP con microperforaciones que permitiesen alcanzar unas concentraciones estables de O₂ y CO₂, a lo largo de la vida útil del producto, similares a los sugeridos en la bibliografía y que se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Valores de O₂ y CO₂ junto a su vida útil para cada producto.

Producto	O ₂	CO ₂	Vida útil sin MAP (días)	Vida útil con MAP (días)	Referencia
Fresa	2,50%	10-15%	2	6	(Mitcham et al., 1996) y (Zhang et al., 2003)
Brócoli	0-1%	10-15%	5	16	(Cantwel y Suslow, 1997) y (Izumi et al., 1996)
Manzana	5%	5%	2	14	(Cortellino et al., 2015)
Arándano	5-10%	10-15%	10	28	(Paniagua et al., 2014) y (Rosenfeld et al., 1999)

Por último, para comprobar el efecto de un aumento de la temperatura del producto se simuló una posible ruptura de la cadena de frío en el caso de que la temperatura aumentase de 4°C a 23°C en el momento en el que la atmósfera modificada alcanza el equilibrio. Esta ruptura de la cadena de frío se podría alargar como máximo durante 12 horas.

4.3.2 Descripción del programa informático

Para determinar la evolución de la atmósfera se utilizó un programa informático basado en el modelo matemático propuesto por González-Buesa et al., en 2009. Gracias a este modelo se determinó la evolución de la composición gaseosa en el interior de envases con las características anteriormente detalladas

El modelo matemático propuesto describe la evolución de la composición gaseosa de los envases con un volumen constante teniendo en cuenta la permeabilidad y la difusión a través del film, el flujo hidrodinámico que pudiese producirse en las microperforaciones y la respiración del producto envasado.

En la Figura 5 se puede observar la interfaz gráfica del programa y los diferentes parámetros a introducir.

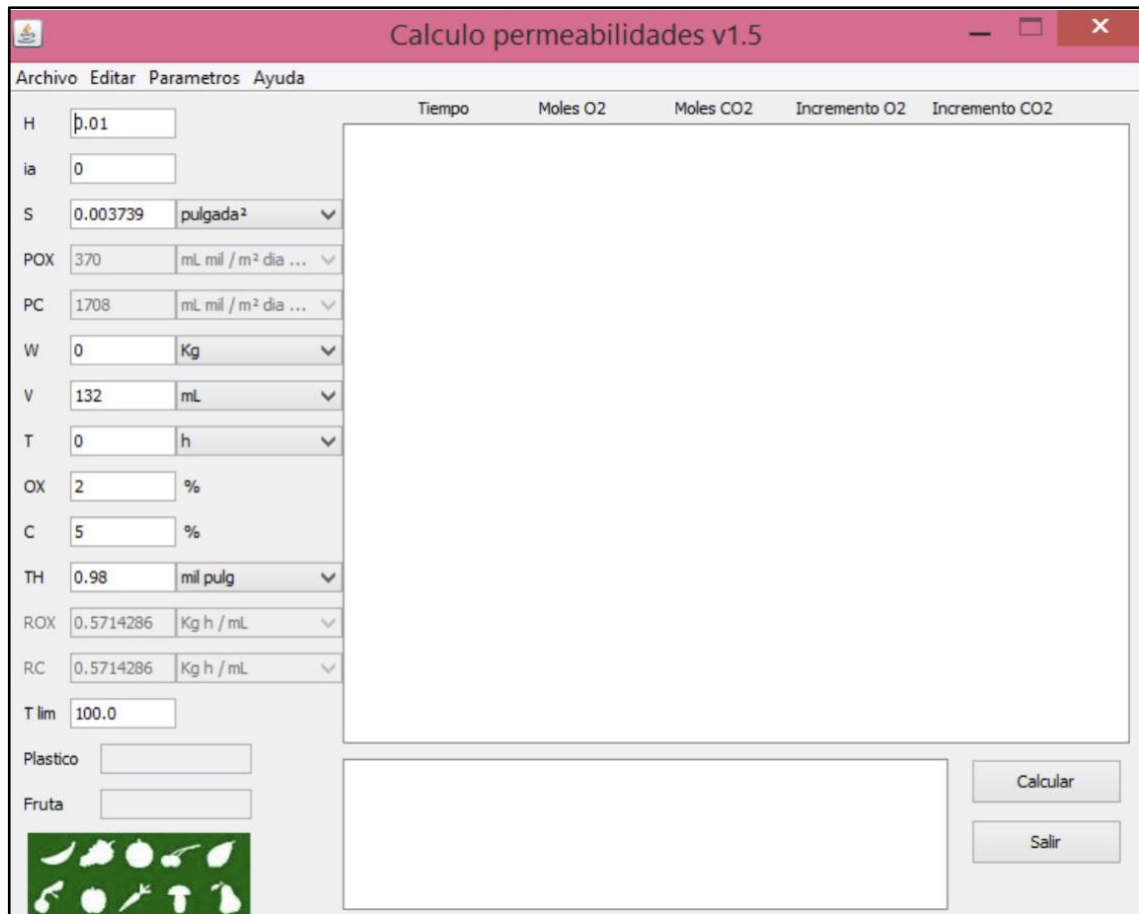


Figura 5. Interfaz del programa para el cálculo de evolución de la atmósfera.

Los parámetros **H** e **ia** sirven para establecer el paso de tiempo en la resolución de las ecuaciones diferenciales que rigen el intercambio gaseoso en estado no estacionario. Los valores introducidos fueron de $H=0,001$ e $ia=0$. **S** corresponde con la superficie de intercambio del envase, **POX** y **PC** son la permeabilidad al oxígeno y dióxido de carbono del material de envasado que se muestran en la Tabla 1, **W** es el peso del producto, **V** es el volumen libre o lo que es lo mismo, la diferencia entre el volumen total y el volumen ocupado por el producto teniendo en cuenta que la densidad del producto se consideró de 1 g/mL. **T** es el tiempo inicial que en este caso es 0, **OX** y **C** son las concentraciones iniciales de oxígeno y dióxido de carbono respectivamente al inicio de la simulación. Por su parte, **TH** es el espesor del material de

envasado (PLA 40 μm y OPP 35 μm), **ROX** se trata del inverso de la velocidad de consumo de oxígeno y **RC** el inverso de la velocidad de producción de dióxido de carbono. Por último, **Tlim** es el tiempo en horas en los que se quieren prolongar los cálculos.

Para el cálculo de la velocidad de respiratoria se utilizaron los datos obtenidos en estudios previos por el grupo de investigación utilizando el sistema experimental descrito por González-Buesa y Salvador (2019) y que se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Evolución del O₂ y CO₂ en sistema cerrado a 4°C y 23°C.

Fresa					
4°C / 378 g			23°C / 380 g		
t (h)	O2 %	CO2 %	t (h)	O2 %	CO2 %
0	21	0	0	21	0
1	20	0,7	1	18,5	2,1
2	19,5	1	2	16,6	3,7
3	19,1	1,2	3	14,5	5,5
4	18,7	1,5	4	12,4	7,3
5	18,2	1,7	5	10,2	9
6	18	2	6	8	10,8
Brócoli					
4°C / 200 g			23°C / 205 g		
t (h)	O2 %	CO2 %	t (h)	O2 %	CO2 %
0	21	0	0	21	0
1	19,8	0,7	1	17,2	2,4
2	19	1,1	2	13,71	5
3	18,3	1,5	3	10,7	7,3
4	17,6	1,8	4	8,1	9,4
5	17	2,1	5	5,8	11,2
6	16,4	2,4	6	3,7	12,9
Manzana					
4°C / 500 g			23°C / 429 g		
t (h)	O2 %	CO2 %	t (h)	O2 %	CO2 %
0	21	0	0	21	0
1	20	0,5	1	19,9	0,7
2	19,7	0,7	2	18,7	1,8
3	19,5	1	3	18	2,6
4	19,3	1,1	4	17,2	3,3
5	19,1	1,2	5	16,4	2,9
6	18,9	1,4	6	15,6	4,6
Arándano					
4°C / 500 g			23°C / 500g		
t (h)	O2 %	CO2 %	t (h)	O2 %	CO2 %
0	21	0	0	21	0
1	20,1	0,6	1	18,8	1,8
2	19,8	0,8	2	17,2	3,2
3	19,5	1	3	15,5	3,5
4	19,2	1,2	4	13,9	5,8
5	18,9	1,4	5	12,2	7,2
6	18,7	1,5	6	10,6	8,4

A partir de estos datos, la velocidad de consumo O₂ (R_{O2}) y de producción de CO₂ (R_{CO2}) se calcularon mediante las ecuaciones 1 y 2.

$$R_{O_2} = \frac{1}{W} * \frac{([O_2]_{t_1} - [O_2]_{t_2})}{(t_2 - t_1)} * \frac{V}{100} \quad (1)$$

$$R_{CO_2} = \frac{1}{W} * \frac{([CO_2]_{t_2} - [CO_2]_{t_1})}{(t_2 - t_1)} * \frac{V}{100} \quad (2)$$

Los valores obtenidos para las dos temperaturas estudiadas se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Velocidades de respiración, RO₂ y RCO₂, a 4°C y 23°C para los cuatro productos analizados.

	Producto	Peso, W (kg)	Volumen libre, V (mL)	R (mL/kg h)	1/R (kg h/mL)
RO ₂ 4°C	Fresa	0,378	1122	14,2	0,070
	Brócoli	0,2	1300	48,3	0,021
	Manzana	0,5	1000	6,1	0,165
	Arándano	0,5	1000	7,1	0,141
RCO ₂ 4°C	Fresa	0,378	1122	9,1	0,110
	Brócoli	0,2	1300	24,8	0,040
	Manzana	0,5	1000	4,3	0,233
	Arándano	0,5	1000	4,6	0,215
RO ₂ 23°C	Fresa	0,38	1120	62,9	0,016
	Brócoli	0,205	1295	180,6	0,006
	Manzana	0,429	1071	22,0	0,045
	Arándano	0,5	1000	34,1	0,029
RCO ₂ 23°C	Fresa	0,38	1120	52,4	0,019
	Brócoli	0,205	1295	136,9	0,007
	Manzana	0,429	1071	17,6	0,057
	Arándano	0,5	1000	27,6	0,036

4.3.3 Cálculo de la permeabilidad del film con microperforaciones

Ya que la permeabilidad del PLA y del OPP al O₂ y CO₂ son relativamente bajas se presume la necesidad de realizar microperforaciones en los films con el objetivo de aumentar la permeabilidad, evitar que el interior del envase se quede sin oxígeno y conseguir alcanzar las atmósferas modificadas más adecuadas para cada tipo de producto.

La determinación de las permeabilidades con microperforaciones se realizó según lo establecido en el trabajo de González-Buesa et al., (2008). Según este estudio, la tasa de transmisión del oxígeno (TROx) y la tasa de transmisión del dióxido de carbono (TRC) dependen del área de la microperforación según se muestra en las ecuaciones 3 y 4. Donde Ah es el área de las microperforación en μm².

$$TROx = 0,88 * Ah^{0,577} \quad (3)$$

$$TRC = 0,83 * Ah^{0,569} \quad (4)$$

Para determinar, a partir de los valores de las tasas de transmisión, la permeabilidad a través de una microperforación tanto al oxígeno (POx) como al dióxido de carbono (PC), se utilizaron las ecuaciones 5 y 6 en las que interviene el espesor del film (mil), la diferencia de presiones parciales (atm) a ambos lados del film y el área del envase (m²).

$$POx = \frac{TROx * espesor}{diferencia\ de\ presiones * \text{área del envase}} \quad (5)$$

$$PC = \frac{TRC * espesor}{diferencia\ de\ presiones * \text{area del envase}} \quad (6)$$

Para calcular la permeabilidad total del film hay que sumar, a esta permeabilidad a través de la perforación, la permeabilidad a través de la matriz plástica que se ha presentado en la Tabla 1. La permeabilidad a través del film varía según el tipo de plástico y temperatura mientras que la permeabilidad obtenida a través de las microperforaciones se considera que no se ve afectada por estos factores.

5 Resultados y discusión

5.1 Permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno del PLA

Los análisis realizados en el equipo PERMA-TRAN con cuatro muestras de PLA de espesores comprendidos entre $42,4 \cdot 10^{-6}$ y $46,2 \cdot 10^{-6}$ m, humedad relativa (HR) a ambos lados del film de 90/0% y temperaturas de 23, 20, 15 y 10°C, dieron como resultado las tasas de transmisión al vapor de agua (TR) que se muestran en la Tabla 6. A partir de estos datos se ha calculado la permeabilidad al vapor de agua (P).

La HR a la que trabaja el equipo se mantiene constante durante todos los análisis y se variaron las temperaturas entre los 10°C y los 23°C. Este cambio de temperatura provoca variaciones en la presión parcial del vapor de agua (p). La presión parcial del vapor de agua a diferentes temperaturas se conoce gracias a la consulta de libros como el Perry's Chemical Engineers Handbook. Usando la siguiente expresión se obtuvo la diferencia de presiones (ΔP) entre ambos lados del film que actúa como fuerza impulsora para la permeación.

$$\Delta P = \left(\frac{p}{100}\right) * (HR_o - HR_i) \quad (7)$$

Donde: $HR_o = 90\%$ y $HR_i = 0\%$.

Por último, conocida la diferencia de presiones, el espesor del film y la tasa de transmisión se calculó la permeabilidad (P), para cada muestra y condición de análisis, a partir de la siguiente expresión:

$$P = \frac{(TR * \text{espesor})}{\Delta P} \quad (8)$$

Además, se determinó para cada temperatura la permeabilidad promedio y la desviación estándar como puede observarse en la Tabla 6.

Tabla 6. Tasas de transmisión y permeabilidades al vapor de agua del PLA.

Muestra	T (°C)	TR(kg/(m2.s))	espesor (m)	p (Pa)	ΔP(Pa)	P(kg.m/m2.s.Pa)	P promedio	±desviación estándar
M1	23	6,68981E-07	4,62E-05	2808,828	2528,077	1,223E-14		
M2	23	7,29167E-07	4,54E-05	2808,828	2528,077	1,309E-14		
M7	23	7,19907E-07	4,42E-05	2808,828	2528,077	1,259E-14		
M8	23	6,80556E-07	4,24E-05	2808,828	2528,077	1,141E-14	1,233E-14	7,072E-16
M1	20	5,72917E-07	4,62E-05	2337,801	2104,131	1,258E-14		
M2	20	6,23843E-07	4,54E-05	2337,801	2104,131	1,346E-14		
M7	20	6,12269E-07	4,42E-05	2337,801	2104,131	1,286E-14		
M8	20	5,79861E-07	4,24E-05	2337,801	2104,131	1,168E-14	1,265E-14	7,390E-16
M1	15	4,22454E-07	4,62E-05	1704,922	1534,51	1,272E-14		
M2	15	4,57176E-07	4,54E-05	1704,922	1534,51	1,353E-14		
M7	15	4,46759E-07	4,42E-05	1704,922	1534,51	1,287E-14		
M8	15	4,25926E-07	4,24E-05	1704,922	1534,51	1,177E-14	1,272E-14	7,249E-16
M1	10	3,19444E-07	4,62E-05	1227,762	1105,044	1,336E-14		
M2	10	3,47222E-07	4,54E-05	1227,762	1105,044	1,427E-14		
M7	10	3,4375E-07	4,42E-05	1227,762	1105,044	1,375E-14		
M8	10	3,22917E-07	4,24E-05	1227,762	1105,044	1,239E-14	1,344E-14	7,930E-16

Una vez relacionada la temperatura con la permeabilidad al vapor de agua se pudo confirmar que la permeabilidad aumenta al descender la temperatura. Este resultado no era el esperado ya que comúnmente en plásticos como PP o el PE, la permeabilidad al vapor de agua aumenta a razón del 5% por cada grado que se incrementa la temperatura (Kouzes y Keller, 2017).

Sin embargo, en este caso además de la temperatura se modifica la diferencia de presiones, siendo éste el motivo del aparente comportamiento anómalo. El transporte de vapor de agua depende de la diferencia de la presión parcial de vapor de agua a cada lado del film. Esta presión parcial depende de la temperatura y de la HR. Por ello, al trabajar a humedad relativa constante la permeabilidad disminuye con el aumento de la temperatura al variar la fuerza impulsora.

En contra de lo que ocurre con la permeabilidad al oxígeno, la tasa de transmisión del vapor de agua en el PLA a una HR constante aumenta con la temperatura de forma similar a la descrita en otros estudios (Basha et al., 2011).

Aunque estos análisis se pudieron realizar variando la temperatura y la humedad relativa de modo que la diferencia de presiones se mantuviese constante, no se hizo así por dos motivos: primero, por asemejar las condiciones de análisis a las reales de envasado; y por otra parte, por las limitaciones y condiciones especiales en las que se ha desarrollado este TFG por la crisis sanitaria de la Covid-19. Para poder conocer por separado la influencia de la temperatura sería necesario mantener la diferencia de presión a ambos lados del film constante modificando para ello la humedad relativa según se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Humedades relativas a aplicar para mantener constante la diferencia de presión a ambos lados del film.

T (°C)	Ps (mm Hg)	ΔP(mm Hg)	HRo
23	21,068	8,288	39,3398
23	21,068	8,288	39,3398
23	21,068	8,288	39,3398
23	21,068	8,288	39,3398
20	17,535	8,288	47,2660
20	17,535	8,288	47,2660
20	17,535	8,288	47,2660
20	17,535	8,288	47,2660
15	12,788	8,288	64,8115
15	12,788	8,288	64,8115
15	12,788	8,288	64,8115
15	12,788	8,288	64,8115
10	9,209	8,288	90
10	9,209	8,288	90
10	9,209	8,288	90
10	9,209	8,288	90

Los resultados de las tasas de transmisión al oxígeno que se determinaron con el equipo OX-TRAN se muestran en la Tabla 8. Los análisis se realizaron a humedades relativas de 90, 70, 50 y 0%, circulando una corriente del 100% de oxígeno, por un lado, del film y del 0% por el otro, y variando la temperatura entre 10 y 23°C. En la Tabla 8 además se recogen los valores de permeabilidad calculados con la ecuación (8).

La permeabilidad al oxígeno varía con la temperatura siguiendo una dependencia tipo Arrhenius según la siguiente ecuación (9):

$$\ln P = \ln P_o - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

En la Figura 6., se muestran los datos experimentales ajustados a la ecuación (9) para las diferentes humedades relativas. Se obtuvieron coeficientes de determinación en todos los casos mayores de 0,993, lo que justifica la adecuación de los ajustes.

A partir de la pendiente de la recta que representa la ecuación (9), se ha obtenido la energía de activación (Ea), que varía ligeramente con la humedad relativa según los siguientes valores: 21744,9 J/mol para HR=90%, 25700,9 J/mol para HR=70%, 22973,4 J/mol para HR=50% y 20204,2 J/mol para HR=0%.

Tabla 8. Tasas de transmisión y permeabilidades al oxígeno del PLA.

PERMEABILIDAD AL OXÍGENO CON HR=90%							
Muestra	T (°C)	TR(m3/(m2.s))	espesor (m)	ΔP(Pa)	P(m3.m/m2.s.Pa)	P promedio	±desviación estándar
M6	23	3,56481E-08	4,54E-05	101325	1,59726E-17		
M5	23	4,46759E-08	4,46E-05	101325	1,96649E-17		
M4	23	3,68056E-08	4,42E-05	101325	1,60553E-17		
M3	23	3,71528E-08	4,30E-05	101325	1,57668E-17	1,68649E-17	1,8706E-18
M6	20	3,40278E-08	4,54E-05	101325	1,52466E-17		
M5	20	4,0162E-08	4,46E-05	101325	1,7678E-17		
M4	20	3,41435E-08	4,42E-05	101325	1,48941E-17		
M3	20	3,34491E-08	4,30E-05	101325	1,4195E-17	1,55034E-17	1,51417E-18
M6	15	2,70833E-08	4,54E-05	101325	1,2135E-17		
M5	15	3,36806E-08	4,46E-05	101325	1,48251E-17		
M4	15	2,90509E-08	4,42E-05	101325	1,26726E-17		
M3	15	2,8588E-08	4,30E-05	101325	1,21321E-17	1,29412E-17	1,28138E-18
M6	10	2,30324E-08	4,54E-05	101325	1,032E-17		
M5	10	2,82407E-08	4,46E-05	101325	1,24307E-17		
M4	10	2,46528E-08	4,42E-05	101325	1,0754E-17		
M3	10	2,41898E-08	4,30E-05	101325	1,02656E-17	1,09426E-17	1,01585E-18
PERMEABILIDAD AL OXÍGENO CON HR=70%							
Muestra	T (°C)	TR(m3/(m2.s))	espesor (m)	ΔP(Pa)	P(m3.m/m2.s.Pa)	P promedio	±desviación estándar
M4	23	3,85417E-08	4,42E-05	101325	1,68126E-17		
M3	23	3,86574E-08	4,30E-05	101325	1,64053E-17	1,6609E-17	2,88029E-19
M4	20	3,58796E-08	4,42E-05	101325	1,56514E-17		
M3	20	3,50694E-08	4,30E-05	101325	1,48827E-17	1,5267E-17	5,43588E-19
M4	15	3,99306E-08	4,42E-05	101325	1,74185E-17		
M3	15	2,93981E-08	4,30E-05	101325	1,24759E-17	1,49472E-17	3,49495E-18
M4	10		4,42E-05	101325			
M3	10	3,66898E-08	4,30E-05	101325	1,55703E-17	1,55703E-17	#¡DIV/0!
PERMEABILIDAD AL OXÍGENO CON HR=50%							
Muestra	T (°C)	TR(m3/(m2.s))	espesor (m)	ΔP(Pa)	P(m3.m/m2.s.Pa)	P promedio	±desviación estándar
M4	23	4,02778E-08	4,42E-05	101325	1,757E-17		
M3	23	3,98148E-08	4,30E-05	101325	1,68965E-17	1,72332E-17	4,76225E-19
M4	20	3,73843E-08	4,42E-05	101325	1,63078E-17		
M3	20	3,58796E-08	4,30E-05	101325	1,52265E-17	1,57671E-17	7,64577E-19
M4	15	3,125E-08	4,42E-05	101325	1,36319E-17		
M3	15	3,03241E-08	4,30E-05	101325	1,28688E-17	1,32504E-17	5,39549E-19
M4	10	2,63889E-08	4,42E-05	101325	1,15114E-17		
M3	10	2,5463E-08	4,30E-05	101325	1,08059E-17	1,11586E-17	4,98841E-19
PERMEABILIDAD AL OXÍGENO CON HR=0%							
Muestra	T (°C)	TR(m3/(m2.s))	espesor (m)	ΔP(Pa)	P(m3.m/m2.s.Pa)	P promedio	±desviación estándar
M4	23	4,09722E-08	4,42E-05	101325	1,83581E-17		
M3	23	4,98843E-08	4,30E-05	101325	2,19574E-17	2,01578E-17	2,54509E-18
M4	20	3,77315E-08	4,42E-05	101325	1,69061E-17		
M3	20	4,40972E-08	4,30E-05	101325	1,94102E-17	1,81581E-17	1,77066E-18
M4	15	3,15972E-08	4,42E-05	101325	1,41576E-17		
M3	15	3,66898E-08	4,30E-05	101325	1,61497E-17	1,51536E-17	1,40864E-18
M4	10	2,67361E-08	4,42E-05	101325	1,19795E-17		
M3	10	3,05556E-08	4,30E-05	101325	1,34496E-17	1,27145E-17	1,03952E-18

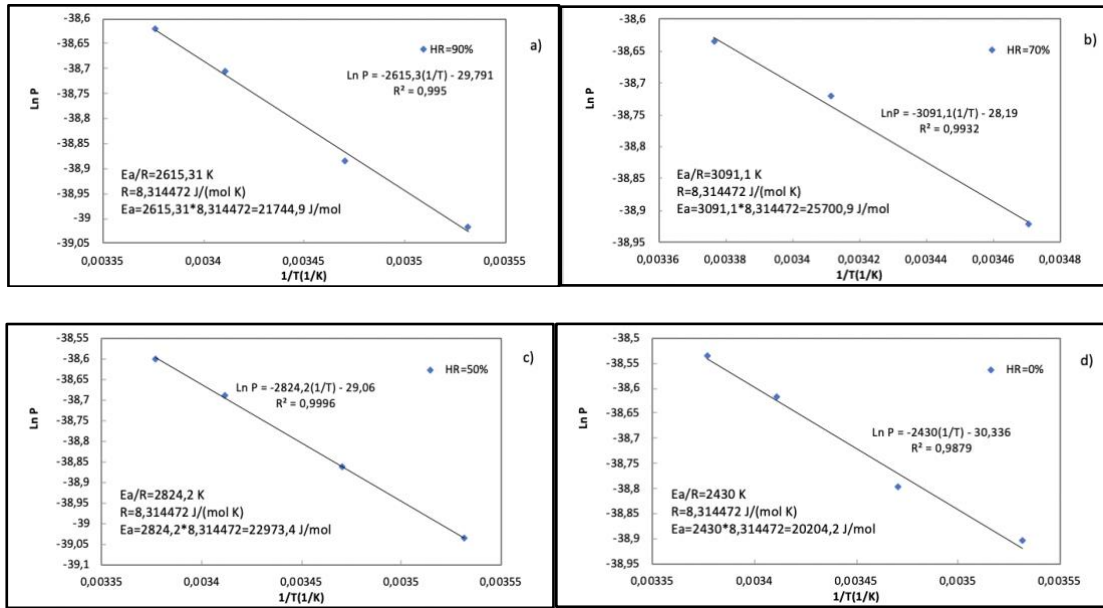


Figura 6. Dependencia de la permeabilidad al oxígeno con la temperatura siguiendo una tendencia tipo Arrhenius para diferentes humedades relativas: a) HR=90%, b) HR=70%, c) HR=50%, d) HR=0%.

Para cada temperatura se calculó la permeabilidad media con todos los valores de humedad relativa y los resultados se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Permeabilidad al oxígeno medida a diferentes temperaturas.

T(°C)	1/T(1/K)	P(m3.m/m2.s.Pa)	lnP	DESVIACIÓN de P
23	0,00338	1,706E-17	-38,6100	1,280E-18
20	0,00341	1,567E-17	-38,6951	1,103E-18
15	0,00347	1,311E-17	-38,8730	9,906E-19
10	0,00353	1,164E-17	-38,9925	1,122E-18

Esos valores promedios también se ajustan adecuadamente a la ecuación (9) con una energía de activación promedio de 20948,4 J/mol y un R^2 de 0,992 (Figura 7).

La permeabilidad, para una misma temperatura, varía con la humedad relativa según se muestra en la Figura 8. Como puede observarse, la permeabilidad al oxígeno disminuye al aumentar la humedad relativa desde 0% hasta el 50%. Para humedades mayores al 50% la permeabilidad al oxígeno no cambia tan apenas con la humedad. Estos resultados se corresponden con los obtenidos por Kunanusont et al., (2014).

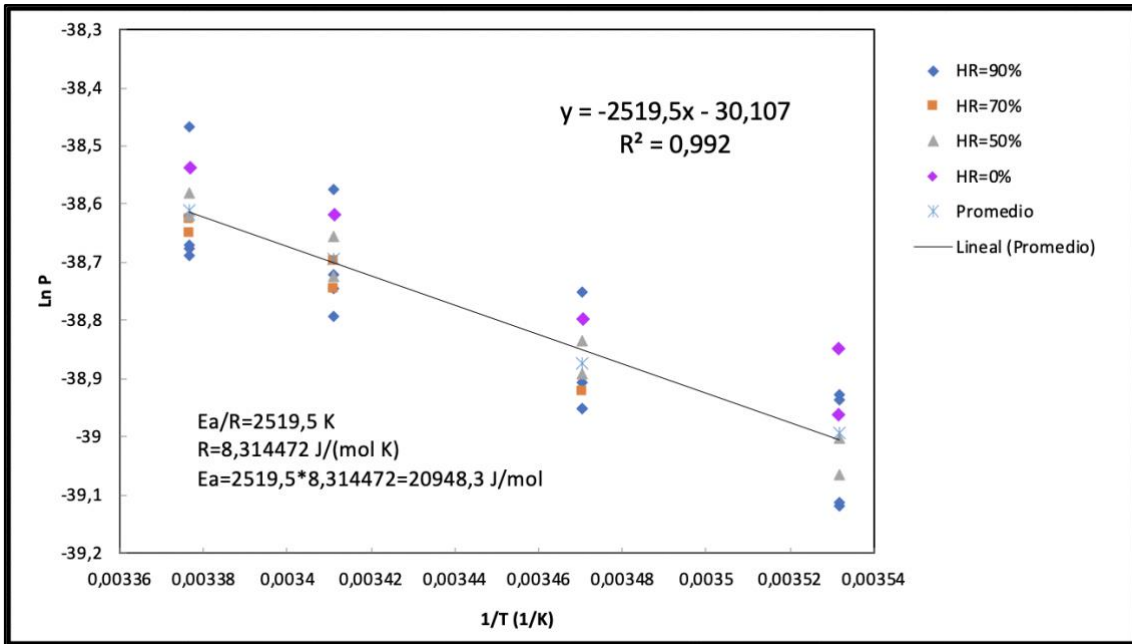


Figura 7. Dependencia tipo Arrhenius de la permeabilidad al oxígeno media (promedio de todas las humedades relativas) con la temperatura.

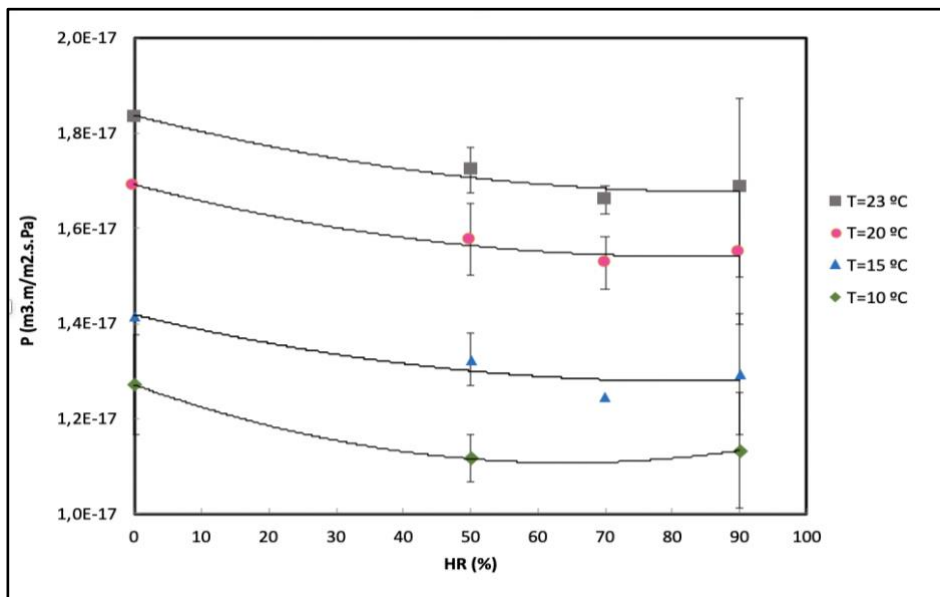


Figura 8. Variación de la permeabilidad al oxígeno del PLA con la humedad relativa.

5.2 Aplicabilidad del PLA para envasado de productos vegetales mínimamente procesados

La evolución de la composición utilizando films de PLA y OPP sin microperforar obtenida en el programa informático para los diferentes productos vegetales a 4°C y 23°C se presenta en las Figuras 9 y 10 respectivamente.

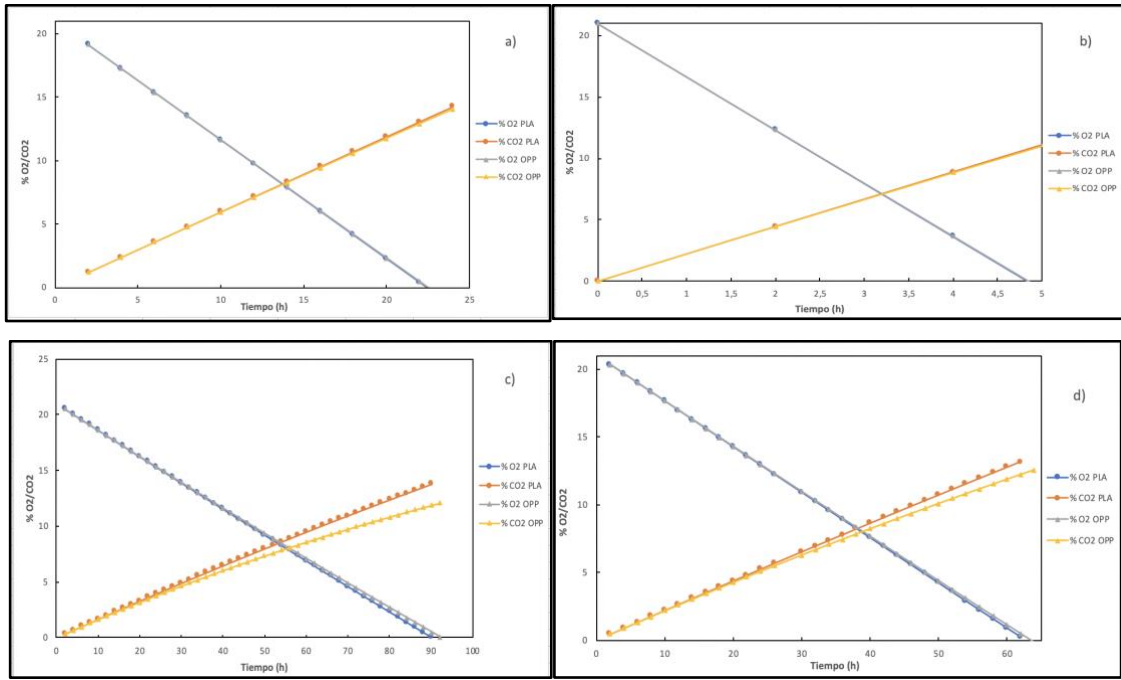


Figura 9. Evolución de la composición gaseosa de envases sin perforaciones a 4°C para: a) fresa, b) brócoli, c) manzana, d) arándano.

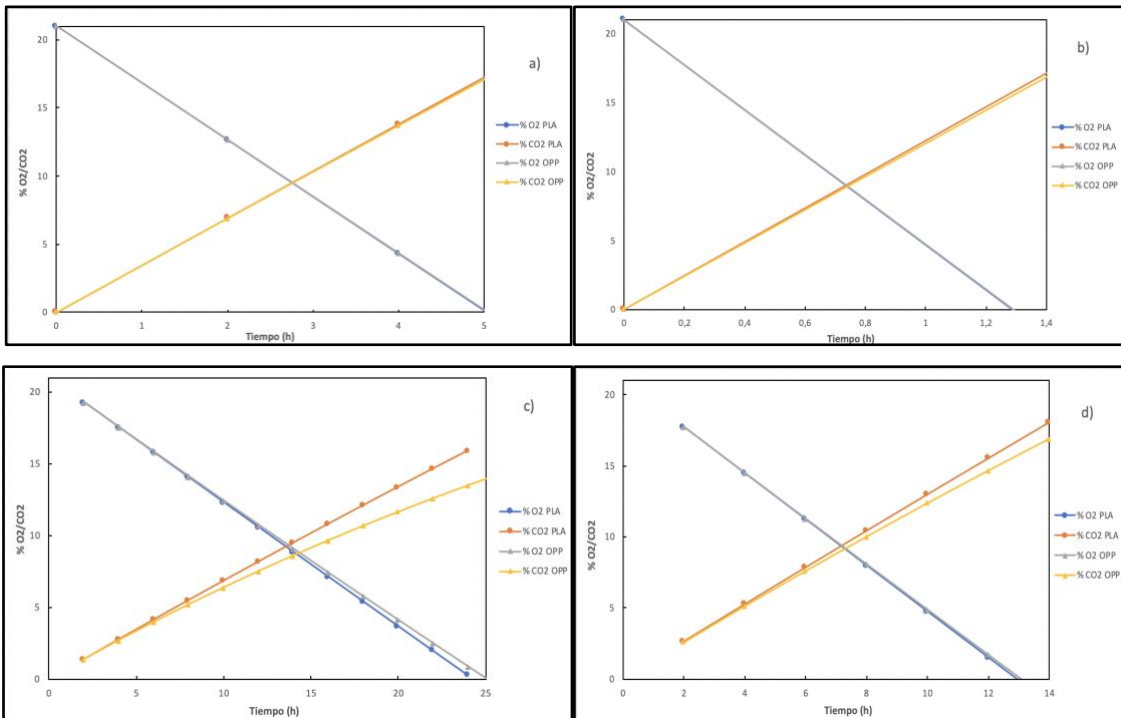


Figura 10. Evolución de la composición gaseosa de envases sin perforaciones a 23°C para: a) fresa, b) brócoli, c) manzana, d) arándano.

La atmósfera con ambos plásticos evoluciona de manera similar alcanzándose a las pocas horas valores de anaerobiosis en todos los casos. Estas bajas concentraciones de O₂ resultan dañinas para los vegetales envasados causando efectos como maduración irregular o

acumulación de etanol o acetaldehído (Dangyang y Kader, 1992). En determinados productos como las manzanas o el brócoli se detectó también inhibición en la producción de etileno al aumentar la proporción de CO₂ y variación en el color del producto (Gunes et al., 2001; Izumi et al., 1996). Por ello, el PLA podría presentar problemas de conservación adicionales al tener valores de permeabilidad, a 23°C, tres veces inferiores a los del OPP a pesar de que las variaciones de la atmósfera que se obtienen en la simulación son similares.

El agotamiento del oxígeno se debe a la reducida permeabilidad al O₂ de ambos plásticos pero estos resultados difieren a los obtenidos en otros estudios, como el de Almenar 2010 o el de Wei et al. (2016), en los que se envasaron arándanos y brócoli, respectivamente, en films de PLA obteniéndose una mejora de la vida útil y no detectando los efectos adversos que son consecuencia de atmósferas bajas en O₂.

Esta diferencia de resultados podría deberse a variaciones en la respiración del vegetal. Al descender la concentración de oxígeno y al aumentar el dióxido de carbono en la atmósfera, la tasa respiratoria decrece cambiando la forma en la que varía la composición gaseosa del envase (Fagundes et al., 2013; Gunes et al., 2001).

5.2.1 Elección de las características del film

Puesto que en los envases sin microperforaciones se alcanzan condiciones de anaerobiosis a las pocas horas del envasado, se realizaron simulaciones con diferentes microperforaciones hasta obtener una atmósfera en el interior del envase adecuada para cada producto. Ya que estos productos se conservan en frío, los datos de permeabilidad utilizados para las simulaciones fueron los de 4°C.

En el caso de las fresas, se concluyó que los films que alcanzaban valores de oxígeno y dióxido de carbono similares a los óptimos obtenidos en bibliografía (Tabla 3) eran los de PLA con una perforación de 145x95 µm o con dos perforaciones de 90x50 µm y el OPP con dos perforaciones de 90x50 µm. Las concentraciones de O₂ y CO₂ que se alcanzan en el equilibrio con cada uno de los films son respectivamente de alrededor de 3,6% y 12,3%; 2,8% y 13% y por último 3,7% y 12%. Estos valores son cercanos a los determinados como adecuados para las fresas (2,5 para el O₂ y 10-15% para el CO₂). La evolución de la atmósfera en cada uno de los casos se muestra en la Figura 11.

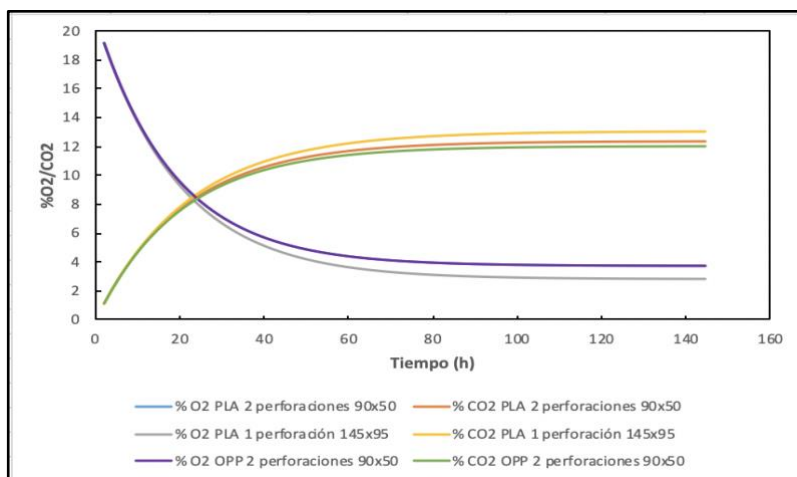


Figura 11. Evolución de la concentración de O₂ y CO₂ en el envasado de fresas con PLA y OPP.

Para los floretes de brócoli se determinó que la opción con PLA que permitía obtener la atmósfera más adecuada era un film perforado cinco veces con un tamaño de perforación de 130x120 μm, con este film se alcanza el equilibrio con una concentración final de 1,8% de O₂ y 11,2% de CO₂ a las 48 horas. Existe otra opción utilizando PLA con quince perforaciones de 60x40 μm que obtenían valores más cercanos a los óptimos, pero al ser muchas microperforaciones y una concentración de O₂ tan baja podría resultar difícil de mantener una atmósfera estable.

Por su parte, con el OPP, también es posible realizar este envasado correctamente utilizando cinco perforaciones de 130x120 μm con los que se alcanza el equilibrio a las 52 horas con una atmósfera de 1,9% de O₂ y 10,1% de CO₂. En la Figura 12, se muestra la evolución de la composición gaseosa dentro de estos envases.

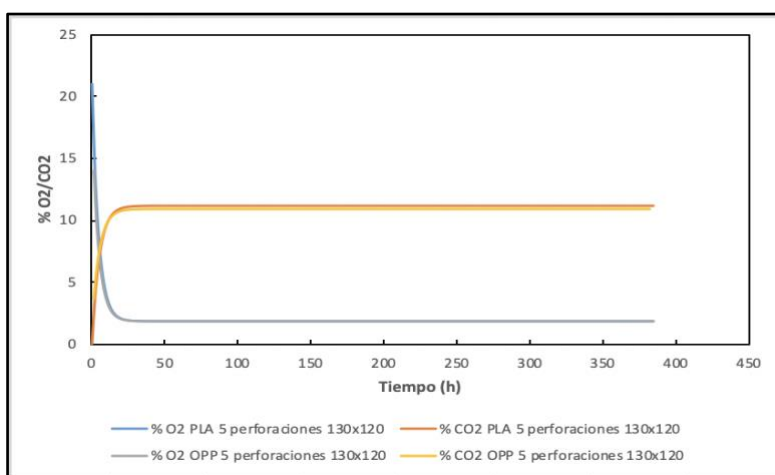


Figura 12. Evolución de la concentración de O₂ y CO₂ en el envasado de floretes de brócoli con PLA y OPP.

En el caso de establecer una atmósfera para el envasado de manzanas las opciones más convenientes utilizando PLA y OPP son, para el primer plástico, una perforación de 60x40 μm donde no se alcanza un equilibrio total pero se obtienen valores de alrededor de 5% de O₂ y 11%

de CO₂ dentro de las 337 horas de vida útil que tiene la manzana o una perforación de 70x70 μm en la que se alcanza el equilibrio a las 282 horas con una concentración de 9,9% de O₂ y 9.0% de CO₂. Por su parte, la mejor opción al envasar manzanas con OPP es la de realizar una perforación de 60x40 μm con la que la atmósfera llega al equilibrio con una concentración de 5,3% de O₂ y 9,2% de CO₂ a las 280 horas. La evolución de la composición gaseosa para estos tres plásticos se presenta en la Figura 13.

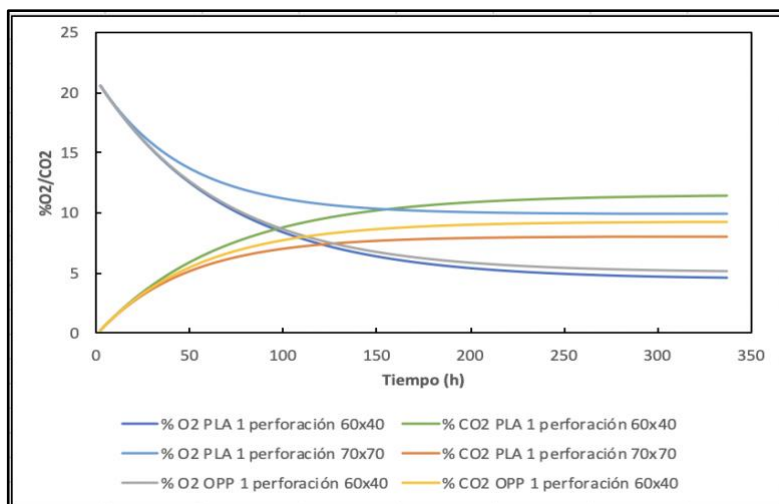


Figura 13. Evolución de la concentración de O₂ y CO₂ en el envasado de trozos de manzana con PLA y OPP.

Utilizando PLA y OPP las atmósferas que se crean no alcanzan la composición recomendada en la bibliografía de 5% de O₂ y 5% de CO₂. Las atmósferas alcanzadas pueden resultar útiles ya que aportan los beneficios de la concentración de O₂ establecida y por otro lado la alta concentración de CO₂ no resulta dañina para la manzana en concentraciones por debajo del 30%. Además, estas concentraciones de CO₂ impiden la acumulación de acetaldehído y reducen el pardeamiento enzimático (Gunes et al.,2001).

En el último caso para envasar arándanos se proponen dos films diferentes. El primero de ellos es un PLA perforado con una microperforación de 25x25 donde la atmósfera se equilibraba en 5,1% de O₂ y 10,8% de CO₂ a las 231 horas. La opción utilizando OPP optaba por una microperforación de 25x25 μm donde se alcanzaba el equilibrio a las 231 horas con una atmósfera de 5,4% de O₂ y 9,7% de CO₂. La evolución de la atmósfera se representa en la Figura 14.

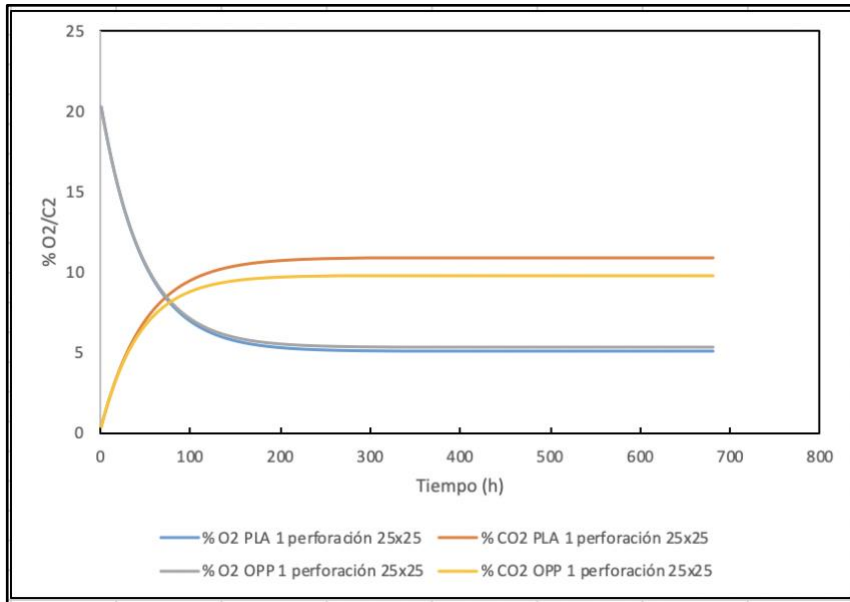


Figura 14. Evolución de la concentración de O₂ y CO₂ en el envasado de arándanos con PLA y OPP.

5.2.2 Efecto de la ruptura de la cadena de frío

En el caso de que se produjera una ruptura de la cadena de frío donde la temperatura del producto aumentase hasta los 23°C durante un máximo de 12 horas los cambios que se producirían en la atmósfera en equilibrio serían los que se representan en la figura 15.

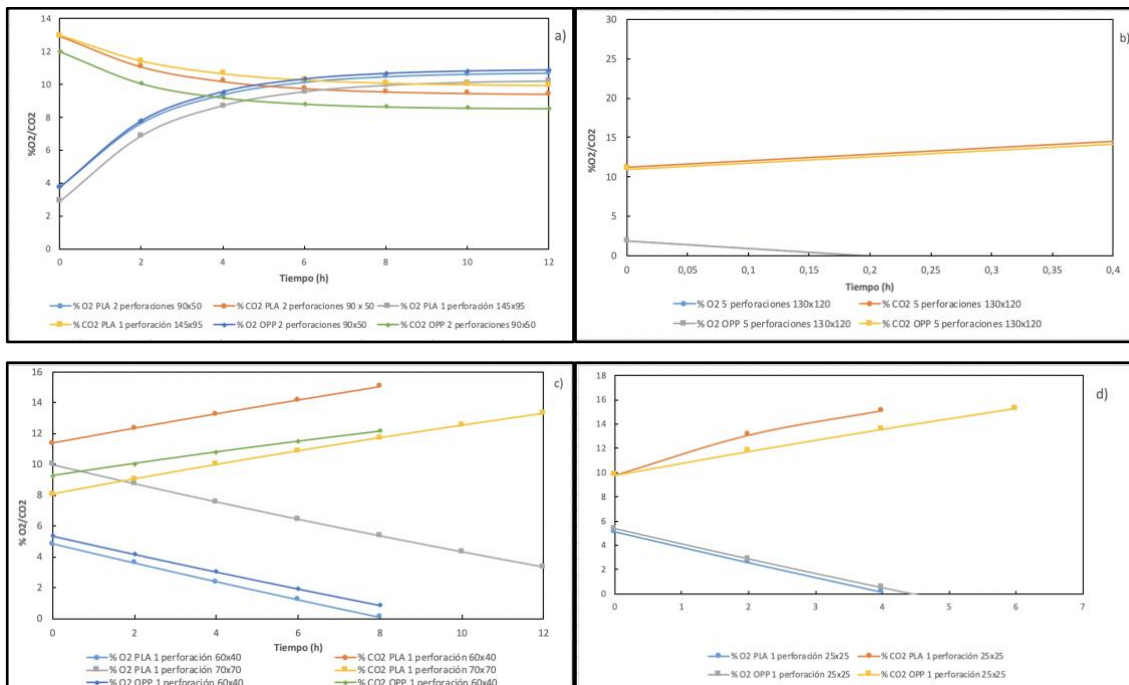


Figura 15. Evolución de la atmósfera en el caso de que la temperatura aumentase a 23°C durante un máximo de 12 horas para fresas (a), brócoli (b), manzana (c), arándano (d).

En el caso de la fresa, la ruptura de la cadena de frío provocaría un aumento desde el 2 y 4% de O₂ hasta alrededor del 10%. Por su parte el CO₂ se encuentra entorno al 12-13% y se reduce hasta por debajo del 10%. Estos cambios podrían suponer una reducción de la vida útil al aumentar el oxígeno disponible y reducirse la proporción de CO₂.

Por su parte el brócoli, la manzana y el arándano acaban con el oxígeno disponible a las pocas horas de producirse la rotura de la cadena de frío, lo que causaría que el producto entrase en metabolismo anaerobio provocando efectos adversos sobre el producto.

Las roturas de la cadena de frío donde la temperatura aumenta más allá de 10°C pueden encontrarse de manera habitual en el transporte, almacenamiento y venta de productos vegetales mínimamente procesados. A pesar de ello, habitualmente cuando se utilizan otros plásticos no se producen situaciones de anaerobiosis durante las roturas de la cadena de frío como demuestran estudios como el de Jacxsens et al., (2002). Por ello la reducción de la concentración de oxígeno no sería el factor limitante respecto a la vida útil del producto. Esta vida útil sí que se ve reducida por el crecimiento de levaduras y con ella la pérdida de las características organolépticas del producto. (Jacxsens et al., 2000).

Sin embargo, el estudio del efecto de la ruptura de la cadena de frío sobre la composición de la atmósfera de envasado y su vida útil depende de diversos factores como el tipo de film utilizado, el vegetal envasado o la composición gaseosa inicial por ello es complicado realizar postulados generales siendo necesario un estudio individualizado según las características de cada situación.

6 Conclusiones

Las principales conclusiones que se derivan del estudio llevado a cabo en este Trabajo Fin de Grado son las siguientes:

- A una humedad relativa constante, la permeabilidad al vapor de agua del PLA aumenta al descender la temperatura entre 23 y 10°C. Esto ocurre a causa de que al variar la temperatura se produce simultáneamente una variación en la presión parcial del vapor de agua, de manera que, la diferencia de presiones a ambos lados del film, que es la fuerza impulsora para la permeación, disminuye al descender la temperatura en estos ensayos en los que la humedad relativa se mantiene constante.
- La variación de la permeabilidad al oxígeno del PLA con la temperatura sigue una dependencia de tipo Arrhenius. La energía de activación varía ligeramente con la humedad relativa y toma valores de 21744,9 J/mol para HR=90%, 25700,9 J/mol para HR=70%, 22973,4 J/mol para HR=50% y 20204,2 J/mol para HR=0%.

- La permeabilidad al oxígeno del PLA a una determinada temperatura entre 23 y 10°C, disminuye al aumentar la humedad relativa desde 0% hasta el 50%. Para valores de HR superiores al 50% la permeabilidad apenas se modifica.
- Al simular un envasado de productos mínimamente procesados con PLA y OPP sin perforar, la concentración de oxígeno se reduce rápidamente llegando a condiciones de anaerobiosis a las pocas horas. Esto ocurre para los cuatro productos estudiados: arándanos, floretes de brócoli, fresas y gajos de manzana, si bien la rapidez con la que la concentración de oxígeno disminuye varía dependiendo de las características del envase (peso de producto, volumen libre, área de intercambio gaseoso) y de la velocidad de respiración del producto
- Para envasar 500 g de fresas en barquillas de 141x119x75 mm, aquellos films más adecuados para alcanzar la atmósfera deseada de 2,5 % de O₂/10-15 % CO₂ son el PLA con una perforación de 145x95µm, el PLA con dos perforaciones de 90x50 µm y el OPP con dos perforaciones de 90x50 µm. Los films más adecuados para envasar 900 g de floretes de brócoli en bolsas de 180x220x80 mm resultaron ser PLA con cinco perforaciones de 130x120µm y OPP con cinco perforaciones de 130x120 µm, estabilizándose de esta forma la atmósfera de envasado alrededor del 2% O₂/10% CO₂. Para envasar 400 g de gajos de manzana en bolsas de 206x155x43 mm existen varias opciones para alcanzar una atmósfera de 5-10% O₂/10% CO₂ como son el PLA con una perforación por envase de 60x40 µm, PLA con una perforación de 70x70 µm y OPP con una microperforado de 60x40 µm. Por último, el envasado de 150 g de arándanos en barquillas de 142x96x34 mm se propone con films de PLA y OPP con una microperforación por envase de 25x25 µm para que la atmósfera se estabilice en 5% de O₂/10% de CO₂
- La evaluación de los efectos de la ruptura de la cadena de frío mostró que las consecuencias principales son el agotamiento del oxígeno disponible en menos de 12 horas y el establecimiento de atmósferas modificadas distintas de las óptimas. Por lo tanto, aunque la permeabilidad del oxígeno aumenta con la temperatura, este factor no es suficiente para compensar el aumento de la velocidad de consumo de oxígeno y de producción de dióxido de carbono que origina un incremento de temperatura.

Por todas estas razones se puede concluir que el PLA microperforado puede ser un material adecuado para el envasado de productos vegetales mínimamente procesados y un sustituto del OPP, en cuanto a su permeabilidad al oxígeno. Sin embargo, la alta permeabilidad al vapor de agua del PLA frente a otros films derivados del petróleo como el OPP, hace necesario estudios experimentales de cada producto en concreto para evaluar este posible inconveniente.

Conclusions

The main conclusions derived from the study carried out in this End of Degree Project are the following:

- At a constant relative humidity, the water vapour permeability of PLA increases when the temperature drops between 23 and 10 °C. This occurs because when the temperature varies, there is a simultaneous variation in the partial pressure of the water vapour, so that the difference in pressure on both sides of the film, which is the driving force for permeation, decreases when the temperature falls in these tests in which the relative humidity remains constant .
- The variation in oxygen permeability of PLA with temperature follows an Arrhenius-type dependence. The activation energy varies slightly with the relative humidity and takes values of 21744.9 J/mol for RH=90 %, 25700.9 J/mol for RH=70 %, 22973.4 J/mol for RH=50 % and 20204.2 J/mol for RH=0 %.
- The oxygen permeability of PLA at a certain temperature between 23 and 10 °C decreases as the relative humidity increases from 0% to 50%. For RH values above 50% the permeability is hardly changed.
- By simulating packaging of minimally processed products with unperforated PLA and OPP, the oxygen concentration is rapidly reduced to anaerobic conditions within a few hours. This occurs for the four products studied: blueberries, broccoli florets, strawberries and apple segments, although the speed at which the oxygen concentration decreases varies depending on the characteristics of the package (product weight, free volume, gaseous exchange area) and the product's breathing rate
- For packaging 500 g of strawberries in 141x119x75 mm trays, the films best suited to achieve the desired 2.5% O₂/10-15% CO₂ atmosphere are PLA with one 145x95 µm perforation, PLA with two 90x50 µm perforations and OPP with two 90x50 µm perforations. The films best suited for packaging 900g of broccoli florets in 180x220x80 mm bags were PLA with five 130x120 µm perforations and OPP with five 130x120 µm perforations, thus stabilizing the packaging atmosphere at around 2% O₂/10% CO₂. To pack 400 g of apple segments in 206x155x43 mm bags there are several options to achieve an atmosphere of 5-10% O₂/10% CO₂ such as PLA with one perforation per pack of 60x40 µm, PLA with one perforation of 70x70 µm and OPP with one micro-perforation of 60x40 µm. Finally, the packaging of 150g of blueberries in 142x96x34mm trays is proposed with PLA and OPP films with a micro-perforation per pack of 25x25 µm so that the atmosphere is stabilized at 5% O₂/10% CO₂

- The evaluation of the effects of breaking the cold chain showed that the main consequences are the exhaustion of available oxygen in less than 12 hours and the establishment of modified atmospheres other than the optimum ones. Therefore, although the permeability of oxygen increases with temperature, this factor is not sufficient to compensate the increase in the speed of oxygen consumption and carbon dioxide production that results from a temperature increase.

For all these reasons it can be concluded that micro-perforated PLA can be a suitable material for packaging minimally processed plant products and a substitute for OPP, in terms of its oxygen permeability. However, the high water vapour permeability of PLA compared to other petroleum-based films such as OPP, makes experimental studies of each individual product necessary to assess this potential drawback.

7 Valoración personal y aportaciones en materia de aprendizaje

La elaboración de este Trabajo de Fin de Grado ha supuesto la adquisición de nuevas y muy útiles habilidades y conocimientos que complementan y apoyan mi formación universitaria. He podido conocer cómo es trabajar en un centro de investigación como es el Centro de Investigación y Tecnología Agroalimentaria de Aragón (CITA) donde pude ver de primera mano las diferentes tareas que se realizan, las metodologías que se aplican y en general la forma de trabajo aplicada.

Además, a pesar de no haber podido continuar con lo previsto al inicio de este fin de grado a causa de la crisis de la Covid-19, he podido obtener otras destrezas como son la organización del trabajo en solitario, la comprobación de los resultados y detección de fallos o la capacidad de interpretación de los resultados en un tiempo menor.

Respecto a la escritura de esta memoria, también me ha ayudado a expresarme por escrito, establecer conclusiones respecto a unos resultados o mejorar la calidad y cantidad de información y bibliografía que soy capaz de encontrar.

Gracias a mis tutores he podido aprender cómo se trabaja en un laboratorio de investigación, la forma en la que se plantean los experimentos y sus motivaciones, así como nuevas formas de trabajo que permiten alcanzar los objetivos en menos tiempo y de manera más sencilla.

Por último, la temática del propio trabajo me ha hecho conocer y comprender en mayor profundidad el mundo de los plásticos de envasado y en especial los plásticos biobasados, la forma en la que se determinan las características físicas de los plásticos, así como los diferentes

modelos matemáticos existentes para predecir la evolución de la composición gaseosa de los envases.

8 Bibliografía

- Almenar, E., Samsudin, H., Auras, R., Harte, J. (2010). "Consumer acceptance of fresh blueberries in bio-based packages.". *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 90, 1121-1128. DOI: 10.1002/jsfa.3922
- Amaro, A.L., Beaulieu, J.C., Grimm, C.C., Stein, R.E., Almeida, E.P.F. (2012). "Effect of oxygen on aroma volatiles and quality of fresh-cut cantaloupe and honeydew melons". *Food Chemistry*, 130, 49-57. DOI: 10.1016/j.foodchem.2011.06.052
- Amazon (2020). *Crunch Pak Sweet Sliced Apples, 14 oz bag*. Disponible en: <https://www.amazon.com/Crunch-Pak-Sweet-Sliced-Apples/dp/B005F0QPRC> [Consultado: 27-07-2020].
- Artés, F. (2018). "Las industrias de IV gama. Generalidades Hortalizas mínimamente procesadas", *Curso Tecnología Poscosecha de cítricos y otros cultivos en la comunidad Valenciana*. Valencia, 25 enero 2018-2 marzo 2018. Valencia: SPE3, 1-54.
- Auras, R.A., Singh, S.P., Singh, J.J. (2005). "Evaluation of oriented poly(lactide) polymer vs existing PET and oriented PS for fresh food service containers". *Packaging Technology and Science*, 18(4), 207-216. DOI: 10.1002/pts.692
- Basha, R.K., Konno, K., Kani, H., Kimura, T. (2011). "Water Vapor Transmission Rate of Biomass Based Film Materials". *Engineering in Agriculture, Environment and Food*, 4(2), 37-42. DOI: 10.1016/S1881-8366(11)80018-2
- Cantwell, M., Suslow, T. (1997). *Broccoli: Recommendations for Maintaining Postharvest Quality*. Disponible en: http://postharvest.ucdavis.edu/Commodity_Resources/Fact_Sheets/Datastores/Vegetables_English/?uid=6&ds=799 [Consultado:27-07-2020].
- Cliffe-Byrnes, V., O'Beirne, D. (2007). "Effect of Gas Atmosphere and Temperature on the Respiration Rates of Whole and Sliced Mushrooms (*Agaricus bisporus*)- Implications for Film Permeability in Modified Atmosphere Packaged". *Journal of Food Science*, 72(4), 197-204. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2007.00321.x
- Conner, T.S., Brookie, K.L., Richardson, A.C., Polak, M.A. (2014). "On carrots and curiosity: Eating fruit and vegetables is associated with greater flourishing in daily life". *British Journal of Health Psychology*, 20, 413-427. DOI: 10.1111/bjhp.12113

- Conte, A., Scrocco, C., Brescia, I., Mastromatteo, M., Del Nobile, M.A. (2011). "Shelf life of fresh-cut Cime di rapa (*Brassica rapa* L.) as affected by packaging.". *LWT - Food Science and Technology*, 44 (4), 1218-1225. DOI: 10.1016/j.lwt.2010.11.006
- Cortellino, G., Gobbi, S., Bianchi, G., Rizzolo, A. (2015). "Modified atmosphere packaging for shelf life extension of fresh-cut apples". *Trends in Food Science & Technology*, 46(2), 320-330. DOI: 10.1016/j.tifs.2015.06.002
- Costa, C., Lucera, A., Conte, A., Mastromatteo, M., Speranza, B., Antonacci, A., Del Nobile, M.A. (2011). "Effects of passive and active modified atmosphere packaging conditions on ready-to-eat table grape". *Journal of Food Engineering*, 102 (2), 115-121. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2010.08.001
- Dangyang, K., Kader, A.A. (1992). "External and Internal Factor Influence Fruit Tolerance to Low-oxygen Atmospheres". *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 117(6), 913-918. DOI: 10.21273/JASHS.117.6.913
- Del Valle, V., Hernández-Muñoz, P., Catalá, R., Gavara, R. (2009). "Optimization of an equilibrium modified atmosphere packaging (EMAP) for minimally processed mandarin segments". *Journal of Food Engineering*, 91 (3), 474-481. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2008.09.027
- Envases Alimentarios (2020). *Bandeja arándano Maxi 150 gr*. Disponible en: <https://envasesalimentarios.es/producto/bandeja-arandanos-maxi-150-gr/> [Consultado: 27-07-2020].
- Ercros (2019). *Ensayo de biodegradación por compostaje industrial*. Disponible en: http://www.ercros.es/index.php?option=com_content&view=article&id=999:ensayo-de-biodegradacion-por-compostaje-industrial&catid=2:uncategorised&lang=es [Consultado: 17-04-2020].
- Fagundes, C., Carciofi, B.A.M., Monteiro, A.R. (2013). "Estimate of respiration rate and physicochemical changes of fresh-cut apples stored under different temperatures". *Food Science Technology*, 33(1), 60-67. DOI: 10.1590/S0101-20612013005000023
- Galgano, F., Condelli, N., Favati, F., Di Bianco, V., Perretti, G., Caruso, M. C. (2014). "Biodegradable packaging and edible coating for fresh-cut fruits and vegetables". *Italian Journal of Food Science*, 27, 1-20. DOI: 10.14674/1120-1770%2Fijfs.v27i1.70
- Gomes, M.H., Fundo, J.F., Poças, M.F., Almeida, D.P.F. (2012). "Quality changes in fresh-cut 'Rocha' pear as affected by oxygen levels in modified atmosphere packaging and the pH of antibrowning additive". *Postharvest Biology and Technology*, 74, 62-70. DOI: 10.1016/j.postharvbio.2012.06.014

- González, J., Ferrer, A., Oria, R., Salvador, M.L. (2008). "Determination of O₂ and CO₂ transmission rates through microperforated films for modified atmosphere packaging of fresh fruits and vegetables". *Journal of Food Engineering*, 86, 194-201. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2007.09.023
- González-Buesa, J., Ferrer-Mairal, A., Oria, R., Salvador, M.L. (2009). "A mathematical model for packaging with microperforated films of fresh-cut fruits and vegetables". *Journal of Food Engineering*, 95(1), 158-165. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2009.04.025
- González-Buesa, J., Page, N., Kaminski, C., Ryser, E.T., Beaudry, R., Almenar, E. (2014). "Effect of non-conventional atmospheres and bio-based packaging on the quality and safety of *Listeria monocytogenes*-inoculated fresh-cut celery (*Apium graveolens* L.) during storage". *Postharvest Biology and Technology*, 93, 29-37. DOI: 10.1016/j.postharvbio.2014.02.005
- Green, D., Perry, R. (2019). *Perry's chemical engineers' handbook* (9th edition). United States of America: McGraw.Hill.
- Guillaume, C., Schawab, I., Gastaldi, E., Gontard, N. (2010). "Biobased packaging for improving preservation of fresh common mushrooms (*Agaricus bisporus* L.)". *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 11 (4), 690-696. DOI: 10.1016/j.ifset.2010.05.007
- Gunes, G., Watkins, C. B., Hotchkiss, J. (2001). "Physiological responses of fresh-cut apple slices under high CO₂ and low O₂ partial pressures". *Postharvest Biology and Technology*, 22(3), 197-204. DOI: 10.1016/S0925-5214(01)00083-7
- Hartley L., Igbinedion E., Holmes J., Flowers N., Thorogood M., Clarke A., Stranges S., Hooper L., Rees K. (2013). "Increased consumption of fruit and vegetables for the primary prevention of cardiovascular diseases". *Cochrane Database of Systematic Reviews*, Issue 6. DOI: 10.1002/14651858.CD009874.pub2
- Hernandez-Izquierdo, V.M., Krochta, J.M. (2008). "Thermoplastic processing of proteins for film formation – a review". *Journal of Food Science*, 73(2), R30-R39. DOI: [10.1111/j.1750-3841.2007.00636.x](https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00636.x)
- Ierna, A., Rizzarelli, P., Malvuccio, A., Rapisarda, M. (2017). "Effect of different anti-browning agents on quality of minimally processed early potatoes packaged on a compostable film". *LWT - Food Science and Technology*, 85 (B), 434-439. DOI: 10.1016/j.lwt.2017.03.043
- Indesla (2018). *ENVASE V30 H75*. Disponible en: <https://indesla.com/producto/envase-v30-h75/> [Consultado: 27-07-2020].
- Ingrao, C., Tricase, T., Cholewa-Wójcik, A., Kawecka, A., Rana, R., Siracusa, V. (2015). "Polylactic acid trays for fresh-food packaging: A Carbon Footprint assessment". *Science of The Total Environment*. 537, 385-398. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.08.023

- Izumi, H., Watada, A.E., Douglas, W. (1996). "Optimum O₂ or CO₂ Atmosphere for Storing Broccoli Florets at Various Temperatures". *Journal of the American Society for Horticultural Science*. 121(1), 127-131. DOI: 10.21273/JASHS.121.1.127
- Jacxsens, L., Devlieghere, F., Debevere, J. (2002). "Predictive modelling for packaging desing: equilibrium modified atmosphere packages of presh-cut vegetables subjected to a simulated distribution chain". *International Journal of Food Microbiology*, 73(2-3), 331-341. DOI: 10.1016/S0168-1605(01)00669-9
- Jacxsens, L., Devlieghere, F., Debevere, J., De Rudder, T. (2000). "Designing Equilibrium Modified Atmosphere Packages for Fresh-cut vegetables Subjected to Changes in Temperature". *LWT-Food Science and Technology*, 33(3), 178-187. DOI: 10.1006/fstl.2000.0639
- Joo, M., Lewandowski, N., Auras, R., Harte, J., Almenar, E. (2011). "Comparative shelf life study of blackberry fruit in bio-based and petroleum-based containers under retail storage conditions". *Food Chemistry*, 126 (4), 1734–1740. DOI: 10.1016/j.foodchem.2010.12.071
- Keller, P.E., Kouzes, R. (2017). *Water Vapor Permeation in Plastics*. Disponible en: https://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-26070.pdf [Consultado:20-08-2020].
- Khalil, H.P.S., Banerjee, A., Saurabah, C., Tye, Y.Y., Suriani, A.B., Mohamed, A., Karim, A.A., Rizal, S., Paridah, M.T. (2018). "Biodegradable films for fruits and vegetables packaging application: preparation and properties". *Food Engineering Reviews*, 10, 139-153. DOI: [10.1007/s12393-018-9180-3](https://doi.org/10.1007/s12393-018-9180-3)
- Kunanusont, N., Pongsa, U., Bunsiri, A., Smwangthanaroj, A. (2014). *Effect of relative humidity on oxygen permeability of modiief poly (lactic acid) blown films*. Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON, 2014) Disponible en: https://www.academia.edu/8792532/EFFECT_OF_RELATIVE_HUMIDITY_ON_OXYGEN_PERMEABILITY_OF_MODIFIED_POLY_LACTIC_ACID_BLOWN_FILMS [Consultado:20-08-2020].
- Mangaraj, S., Goswami, T.K., Mahajan, P.V. (2009). "Applications of plastic films for modified atmosphere packaging of fruits and vegetables: A review". *Food Engineering Reviews*, 12, 133-158. DOI: 10.1007/s12393-009-9007-3
- Martín-Diana, A. B., Rico, D., Frías, J. M., Barat, J. M., Henehan, G. T. M., Barry-Ryan, C. (2007). "Calcium for extending the shelf life of fresh whole and minimally processed fruits and vegetables: a review". *Trends in Food Science & Technology*, 18(4), 210–218. DOI: 10.1016/j.tifs.2006.11.027
- Mitcham, E.J., Crisosto, C.H., Kader, A.A. (1996). *Strawberry: Recommendations for Maintaining Postharvest Quality*. Disponible en:

http://postharvest.ucdavis.edu/Commodity_Resources/Fact_Sheets/Datastores/Fruit_English/?uid=58&ds=798/ [Consultado: 27-07-2020].

- Mozaffarian, D. (2017). "Foods, obesity and diabetes-are all calories created equal?". *Nutrition Reviews*, 75(1), 19-31. DOI: [10.1093/nutrit/nuw024](https://doi.org/10.1093/nutrit/nuw024)
- Nichenametla, S. N., Taruscio, T. G., Barney, D. L., Exon, J. H. (2006). "A review of the effects and mechanisms of polyphenolics in cancer". *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 46, 161-183. DOI: 10.1080/10408390591000541
- Organización Mundial de la Salud (2007). *Prevention of Cardiovascular Disease. Guidelines for assessment and management of cardiovascular risk*. Disponible en: https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/43685/9789241547178_eng.pdf;jsessionid=E45DC93C826DEA07BACEA318EB3720E0?sequence=1 [Consultado 18/03/2020].
- Organización Mundial de la Salud (2019). *Biblioteca electrónica de documentación científica sobre medidas nutricionales (eLENA)*. Disponible en: https://www.who.int/elena/titles/fruit_vegetables_ncds/es/ [Consultado 18/03/2020]
- Page, N., González-Buesa, J., Ryser, E.T., Harte, J., Almenar, E. (2016). "Interactions between sanitizers and packaging gas compositions and their effects on the safety and quality of fresh-cut onions (*Allium cepa* L.)". *International Journal of Food Microbiology*, 218, 105-113. DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2015.11.017
- Paniagua, A.C., East, A.R., Heyes, J.A. (2014). "Interaction of temperature control deficiencies and atmosphere conditions during blueberry storage on quality outcomes". *Postharvest Biology and Technology*, 95, 50-59. DOI: 10.106/j.postharvbio.2014.04.006.
- Pranata, M. P., González-Buesa, J., Chopra, S., Kim, K., Pietri, Y., Ng, P.K.W., Matuana, L.M., Almenar, E. (2019). "Egg white protein film production through extrusion and calenderin processes and its suitability for food packaging applications". *Food and Bioprocess Technology*, 12(4), 714-727. DOI: 10.1007/s11947-019-2248-0
- Qadri, O.S., Yousuf, B., Srivastava, A.K. (2015). "Fresh-cut fruits and vegetables: Critical factors influencing microbiology and novel approaches to prevent microbial risks-A review". *Cogent Food & Agriculture*, 1(1). DOI: 10.1080/23311932.2015.1121606
- Rizzo, V., Spaienza, G., Restuccia, C., Mauromicale, G., Lomabardo, S., Pesce, G.R., Rapisarda, M., Perna, S., Rizzarelli, P., Muratore, G. (2015). "Shelf life evaluation of fresh-cut globe artichoke packaged in a compostable biobased film". *Italian Journal of Food Science*, special issue, 7-12. Disponible en: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=asx&AN=116477906&lang=es&site=eds-live> [Consultado:18-04-2020].

- Robertson, G.L. (2012). *Food Packaging: Principles and Practice*, Third Edition. Disponible en: https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=BizOBQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=food+packaging&ots=uGmw65FVpO&sig=hEzrsAn4WcyjgY5BpEBLf53K69I&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false [Consultado: 06-04-2020].
- Roohinejad, P.P., Grenier, S., Granato, R., Bekhit, A.E., Bursac, D. (2017). "Prediction and modeling of microbial growth in minimally processed fresh-cut apple packaged in a modified atmosphere: A review". *Food Control*, 80, 411-419. DOI: 10.1016/j.foodcont.2017.05.018
- Rosenfeld, H.J., Meberg, K.R., Haffner, K., Sundell, H.A. (1999). "MAP of highbush blueberries: sensory quality in relation to storage temperature, film type and initial high oxygen atmosphere". *Postharvest Biology and Technology*, 16, 27-36. DOI: 10.1016/S0925-5214(98)00102-1
- Rudnik, E. (2019). *Compostable Polymer Materials*, 2nd Edition, Elsevier.
- Sinclair, R.G. (1996). "The Case for Polylactic Acid as a Commodity Packaging Plastic". *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 33(5), 585-597. DOI:10.1080/10601329608010880
- Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., Dalla Rosa, M. (2008). "Biodegradable polymers for food packaging: A review". *Trends in Food Science & Technology*, 19, 634-643. DOI: 10.1016/j.tifs.2008.07.003
- Sloan, A. E. (2009). "Top 10 food trends". *Food Technology*, 63(4), 22-42. Disponible en: https://www.ift.org/~media/food%20technology/pdf/2018/04/0418_feat1_topten.pdf [Consultado: 29-04-2020].
- Sorrentino, A., Gorrasi, G., Vittoria, V. (2007). "Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications". *Trends in Food Science & Technology*, 18(2), 84-95. DOI: 10.1016/j.tifs.2006.09.004
- Tudela, J.A., Marín, A., Garrido, Y., Marita, Cantwell., Medina-Martinez, M.S., Gil, M.I. (2013). "Off-odour development in modified atmosphere packaged baby spinach is an unresolved problem". *Postharvest Biology and Technology*, 75, 75-85. DOI: 10.1016/j.postharvbio.2012.08.006
- Verbeke, R.P., Devlieghere, F., Debevere, J. (2004). "Consumer perception and choice of minimally processed vegetables and packaged fruits". *Food Quality and Preference*, 15, 259-270. DOI: 10.1080/10408398.2017.1339180
- Vermeulen, A., Devlieghere, F., Ragaert, P. (2018). "Optimal Packaging Design and Innovative Packaging Technologies for Minimally Processed Fresh Produce". En: Perez-Rodriguez, F. (Coord). *Quantitative method for food safety and Quality in the Vegetable industry*. Springer, Cham, 193-213. DOI: 10.1007/978-3-319-68177-1_9

- Walmart (2020). *Marketside Broccoli Florets, 32 oz.* Disponible en: <https://www.walmart.com/ip/Marketside-Broccoli-Florets-32-oz/51259389> [Consultado:27-07-2020].
- Wei. L., YizhU. Z., Zhengyi, F., Weiyang. Z., Shujun. C. (2016). *Effect of Polylactic Acid Film Packaging on Preservation of Broccoli.* Disponible en: http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTOTAL-SPKX201614051.htm [Consultado: 27-07-2020].
- Wilson, M.D., Stanley, R.A., Eyles, A., Ross, T. (2019). "Innovative processes and technologies for modified atmosphere packaging of fresh and fresh-cut fruits and vegetables". *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 59 (3), 411-422. DOI: 10.1080/10408398.2017.1375892
- Zhang, M., Xiao, G., Peng, J., Salokhe, V.M. (2003). *Effects of modified atmosphere package on preservation of strawberries.* *International Agrophysics*, 17, 143-148. Disponible en: <http://www.international-agrophysics.org/Effects-of-modified-atmosphere-package-on-preservation-of-strawberries,106740,0,2.html> [Consultado: 27-07-2020].