



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



INSTITUTO DE INGENIERÍA DE
ALIMENTOS PARA EL DESARROLLO

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

INCORPORACIÓN DE ÁCIDOS FENÓLICOS EN PELÍCULAS DE POLI (VINIL) ALCOHOL ELABORADAS POR EL MÉTODO DE CASTING

TRABAJO FIN DE MÁSTER UNIVERSITARIO EN GESTIÓN DE
LA CALIDAD Y SEGURIDAD ALIMENTARIA

ALUMNO/A: Paula Prieto Mota

TUTOR/A ACADEMICO: Dra. Chelo González Martínez

COTUTOR/A: Johana Carolina Andrade Chapal

Curso Académico: 2019-2020

Valencia, 7 de julio de 2020

RESUMEN

El envase activo es un concepto innovador en la industria alimentaria, cuyo propósito es preservar la calidad de los alimentos y extender su vida útil. Los ácidos fenólicos son agentes activos ampliamente estudiados debido a sus propiedades antioxidantes y antimicrobianas. En este sentido, su incorporación en matrices poliméricas biodegradables, como el poli (vinil alcohol) (PVA), permitiría obtener materiales activos para el envasado de alimentos con menor impacto ambiental. El objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de la inclusión de ácidos fenólicos en dos tipos de PVA (A y B) para obtener películas activas biodegradables que puedan ser utilizadas en envases alimentarios. Con este fin, se incorporaron dos ácidos fenólicos, el cinámico y el ferúlico (al 1 y 2% con respecto al polímero) en las dispersiones formadoras de película. Las películas se obtuvieron por *casting* y se caracterizaron en términos de solubilidad en agua, microestructura, propiedades mecánicas, térmicas y de barrera al vapor de agua y al oxígeno. La adición de ácidos fenólicos, independientemente del tipo o concentración, promovió variaciones en la microestructura de las muestras de la matriz A, pero no en las de la matriz B, lo cual sugiere diferente grado de afinidad entre estos componentes y cada tipo de PVA. El ácido ferúlico redujo la solubilidad en agua de las películas de PVA A, así mismo, mejoró la barrera al oxígeno y aumentó la rigidez (incorporado al 2%). Mientras que en PVA B aumentó la rigidez de las películas y mejoró las propiedades de barrera de las películas cuando se encontraba al 1%. Por su parte, el ácido cinámico no presentó efectos significativos en las propiedades de barrera y mecánicas de las películas, salvo al incorporarse al 1% en PVA A, aumentando la barrera al oxígeno de las películas obtenidas. En ningún caso la estabilidad térmica de las películas fue afectada por la incorporación de los ácidos fenólicos. En conclusión, las películas activas de cada tipo de PVA tienen gran potencial para ser utilizadas en el desarrollo de envases alimentarios.

Palabras clave: ácido cinámico, ácido ferúlico, envasado activo, envasado de alimentos

RESUM

L'envàs actiu és un concepte innovador en la indústria alimentària, el seu propòsit és preservar la qualitat dels aliments i estendre la vida útil. Els àcids fenòlics són agents actius àmpliament estudiats a causa de les seves propietats antioxidants i antimicrobianes. En aquest sentit, la seva incorporació en matrius polimèriques biodegradables, com el poli (vinil alcohol) (PVA), permetria obtenir materials actius per a l'envasament d'aliments amb menor impacte ambiental. L'objectiu d'aquest treball va ser avaluar l'efecte de la inclusió d'àcids fenòlics en dos tipus de PVA (A i B) per a obtenir pel·lícules actives biodegradables que puguin ser utilitzades en envasos alimentaris. A aquest efecte, es van incorporar dos àcids fenòlics, cinàmic i ferúlic (a l'1 i 2% respecte al polímer) en les dispersions formadores de pel·lícula. Les pel·lícules es van obtenir per *casting* i es van caracteritzar

en termes de solubilitat en aigua, microestructura, propietats mecàniques, tèrmiques i de barrera al vapor d'aigua i a l'oxigen. L'addició d'àcids fenòlics, independentment del tipus o concentració, va promoure variacions en la microestructura de les mostres de la matriu A, però no en les de la matriu B, la qual suggereix diferent grau d'afinitat entre aquests components i cada tipus de PVA. L'àcid ferúlic va reduir la solubilitat en aigua de les pel·lícules de PVA A, millorant la barrera a l'oxigen i va augmentar la rigidesa (incorporat al 2%). Mentre que el PVA B va augmentar la rigidesa de les pel·lícules i va millorar les propietats de barrera de les pel·lícules quan es trobava a l'1%. Per part seva, l'àcid cinàmic no va presentar efectes significatius en les propietats de barrera i mecàniques de les pel·lícules, excepte al incorporar-se a l'1% en PVA A, augmentant la barrera a l'oxigen. En cap cas l'estabilitat tèrmica de les pel·lícules va ser afectada per la incorporació dels àcids fenòlics. En conclusió, les pel·lícules actives de cada tipus de PVA tenen gran potencial per a ser utilitzades en el desenvolupament d'envasos alimentaris.

Paraules clau: àcid cinàmic, àcid ferúlic, envasat actiu, envasar d'aliments.

ABSTRACT

Active packaging is an innovative concept in the food industry, whose purpose is to preserve the quality of food and extend its shelf life. Phenolic acids are active agents widely studied due to their antioxidant and antimicrobial properties. Its incorporation into biodegradable polymer matrices, such as poly (vinyl alcohol) (PVA), would allow to obtain active materials for food packaging with less environmental impact. The objective of this work was to evaluate the effect of the inclusion of phenolic acids in two types of PVA (A and B) to obtain biodegradable active films that can be used in food packaging. For that purpose, two phenolic acids, cinnamic and ferulic (1% and 2% with regard to the polymer) were incorporated into the film-forming dispersions. Films were obtained by *casting* and they were characterized in terms of water solubility, microstructure, mechanical, thermal, and oxygen and water vapor barrier properties. The addition of phenolic acids, promoted changes in the microstructure of the samples of matrix A, but not in those of matrix B, which shows differences in the affinity between the acids and the different kinds of PVA. Ferulic acid reduced the water solubility of PVA A films, likewise, improved the oxygen barrier and reduced stiffness (films with 2% of ferulic acid). While in PVA B the stiffness of the films increased and the barrier properties of the films were improved in the films with a 1% of ferulic acid. Meanwhile, cinnamic acid does not have significant effects on the barrier and mechanical properties of the films, except when incorporating 1% in PVA A, it increases the oxygen barrier of the films. The thermal stability of the films was not affected in any case by the addition of phenolic acids. In conclusion, the active films of each type of PVA have great potential to be used in the development of food packaging.

Keywords: ferulic acid, cinnamic acid, active packaging, food packaging.

INTRODUCCIÓN

El envasado de alimentos es uno de los sectores con mayor importancia dentro de la industria alimentaria, ya que de éste depende, en gran medida, la conservación de los alimentos y la calidad e inocuidad de estos hasta llegar al consumidor final. Para el desarrollo de los envases se emplean principalmente polímeros de origen petroquímico, debido a que son fácilmente moldeables, resistentes, poco permeables y baratos (Tsai et al., 2017). El problema reside en que dichos materiales generan un gran impacto ambiental, ya que se acumulan como residuo en los ecosistemas y su eliminación es difícil dada su baja capacidad para ser reciclados (Speight, 2011).

El Poli (vinil) alcohol (PVA) es un polímero biodegradable que se obtiene a partir de la hidrólisis del poli (vinil) acetato (Li et al., 2017), es soluble en agua y cuenta con excelentes propiedades emulsionantes, adhesivas y formadoras de película (Kanatt et al., 2012). Existen diferentes tipos de PVA, dependiendo del grado de polimerización, que determina el peso molecular, y del grado de hidrólisis, que puede ser bajo, medio o alto y se rige por la cantidad de grupos acetilo residuales presentes en la cadena polimérica, afectando directamente las propiedades del polímero (Maria et al., 2008).

El PVA ha sido ampliamente estudiado en el desarrollo de materiales destinados al envasado de alimentos, pues se presenta como una alternativa sostenible dado su carácter biodegradable, además es inodoro, translúcido, no tóxico y de fácil procesado (Thong et al., 2016). Algunas investigaciones han abordado la creación de envases de carácter alimentario mediante la mezcla de PVA y otros materiales poliméricos. Entre ellas, destaca la adición de PVA a la solución polimérica de almidón de guisante para la obtención de películas más resistentes mecánicamente, más duraderas en el tiempo, menos solubles, con mejores propiedades de barrera al agua y conservando las propiedades de barrera al oxígeno características de las películas de almidón (Cano et al., 2015a y Cano et al., 2015b).

Por otra parte, la incorporación de compuestos o materiales antioxidantes y/o antimicrobianos, en matrices poliméricas es una buena alternativa en el desarrollo de envases activos. Este tipo de envasado busca extender la vida útil del alimento, garantizando su calidad fisicoquímica y microbiológica. En este sentido, existen diferentes estudios donde se evalúa el potencial del PVA para incorporar a su estructura molecular diferentes tipos de compuestos activos. Así, Cano et al. (2016a) incorporaron nanopartículas de plata en matrices de PVA para analizar el efecto antibacteriano y antifúngico contra *Listeria innocua*, *Escherichia coli*, *Aspergillus niger* y *Penicillium expansum*. Los resultados indicaron que el efecto antimicrobiano fue dependiente de la concentración de las nanopartículas de plata. Además, dicha concentración afectó significativamente al color y la transparencia de las películas, sin generar cambios en las propiedades mecánicas, en el análisis termogravimétrico y en la permeabilidad al vapor de agua. Los análisis de

liberación mostraron que en medios polares la plata se liberaba en su totalidad al medio en 60 minutos, mientras que en medios apolares su liberación era mucho menor, por lo que el uso de este material activo queda restringido a productos alimenticios ricos en grasa. Los aceites esenciales de neem y orégano, también fueron probados como compuestos activos, obteniéndose películas a base de PVA con gran efecto antimicrobiano, sin afectar significativamente al tiempo de biodegradación del polímero en condiciones controladas de compostaje, por lo que la adición de estos aceites esenciales a películas de PVA mejoró las propiedades activas del material sin dejar de ser un elemento de envasado respetuoso con el medioambiente (Cano et al., 2016b).

En otro estudio Andrade et al., (2020) incorporaron carvacrol (compuesto mayoritario del aceite esencial de orégano) en dos matrices de PVA para la obtención de películas con poder antioxidante y antimicrobiano. La diferencia en las propiedades moleculares de cada tipo de PVA determinó las características microestructurales, térmicas, mecánicas y de barrera de las películas obtenidas, demostrando que los grupos acetato residuales presentes en las cadenas de PVA con menor grado de hidrólisis, pueden favorecer la afinidad entre el polímero y el carvacrol, mediante la formación del complejo de Lewis. Igualmente se demostró que el PVA completamente hidrolizado y de mayor peso molecular generó películas más rígidas, con mayor resistencia y elongación.

Entre los compuestos activos con mayor potencial para su incorporación en matrices poliméricas destacan los ácidos fenólicos, ácidos orgánicos que contienen un anillo aromático y un grupo carboxilo. Estos compuestos destacan tanto por su capacidad antioxidante, como por su actividad antimicrobiana, propiedades ampliamente estudiadas (Heleno et al., 2015; Rice-Evans et al. 1997). Existen dos tipos de ácidos fenólicos, los derivados del ácido cinámico, entre ellos el ácido ferúlico, y los derivados del ácido benzoico (Li et al., 2020). El ácido cinámico (**Figura 1, izquierda**) posee un anillo aromático y un grupo carboxilo al final de una cadena insaturada (Srinivasan et al., 2007). Mientras que el ácido ferúlico además de contener un anillo aromático y un grupo carboxilo, posee un grupo hidroxilo y un metoxilo (**Figura 1, derecha**). Los ácidos fenólicos son de origen natural, por lo que se pueden extraer del lino, trigo y maíz (Buranov & Mazza, 2009) en el caso del ácido ferúlico, y del aceite de canela, oliva, sésamo y almendra (Khezeli et al., 2016) en el caso del ácido cinámico.



Figura 1. Estructura de los ácidos fenólicos, ácido cinámico (Izquierda) y ácido ferúlico (derecha).

A diferencia de otros fenoles como los de los aceites esenciales, los ácidos fenólicos no son compuestos volátiles, lo cual es una ventaja en el desarrollo de películas activas. Así, Durá et al., (2019) incorporaron los ácidos fenólicos, cinámico y ferúlico, en PVA de bajo peso molecular y grado de hidrólisis medio (Mw 13,000-23,000; 87-89% hidrolizado) para la obtención de películas activas, utilizando el método de termoprocesado. Las películas obtenidas fueron más solubles en agua y presentaron menor permeabilidad al oxígeno, especialmente con la incorporación del ácido ferúlico. A nivel mecánico, las películas con ácidos fenólicos presentaron una reducción en el módulo de elasticidad, sin afectar su elongación. Cabe destacar la homogeneidad microestructural del material obtenido, hecho que sugiere una buena afinidad entre el ácido cinámico y ferúlico con la matriz polimérica. Además, su incorporación no modificó el perfil de degradación térmico del material, lo cual potencia su uso para la obtención de envases alimentarios a nivel industrial.

Por todo lo expuesto, el objetivo del estudio fue desarrollar y evaluar películas obtenidas por *casting* a base de PVA y ácidos fenólicos, usando dos tipos de PVA con diferentes grados de hidrólisis y peso molecular. Para ello, se analizaron las propiedades microestructurales, térmicas, mecánicas y de barrera de las películas obtenidas, para finalmente seleccionar el material más apropiado para su aplicación en el envasado de alimentos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Se utilizaron dos tipos de Poli (vinil) alcohol (PVA), A (Mw 89,000-98,000; grado de hidrólisis 99-99.8%) y B (Mw 13,000-23,000; grado de hidrólisis 87-89%), como matrices poliméricas. Los ácidos fenólicos (AF), ácido ferúlico (F) y ácido cinámico (C), se usaron como compuestos activos y el glicerol como plastificante. Todo lo nombrado anteriormente fue suministrado por Sigma (Sigma-Aldrich Chemie, Steinheim, Alemania).

Para el acondicionamiento de las películas se utilizó nitrato de magnesio ($Mg(NO_3)_2$) y pentóxido de fósforo (P_2O_5). El solvente empleado en la cuantificación de los ácidos fenólicos retenidos fue el metanol grado HPLC de Panreac (Panreac Química S.L.U., Castellar de Vallès, Barcelona).

Métodos

Obtención de las películas

Las películas poliméricas se obtuvieron por el método de casting. Cada polímero, PVA A (5% p/p) y PVA B (10% p/p), se dispersó en agua destilada, para obtener soluciones poliméricas acuosas, usando glicerol al 10% (p/p respecto al polímero) como plastificante. Cada solución se obtuvo bajo condiciones controladas de agitación magnética (1200 rpm), temperatura (150 °C) y tiempo (3 h). El ácido fenólico, cinámico o ferúlico al 1 y 2% (p/p respecto al polímero), se incorporó a la solución polimérica para dar lugar a la solución formadora de películas activas. Las soluciones poliméricas se vertieron en placas de teflón (diámetro 150 mm) y se dispusieron bajo condiciones controladas (HR: 53%; T: 25 °C) durante 48 h para la eliminación del solvente. Cada placa de teflón contenía una masa constante de 2 g de polímero.

Caracterización de las películas activas de Poli (vinil) alcohol

Cuantificación de la liberación de los ácidos fenólicos

La liberación del ácido ferúlico y cinámico en las películas desarrolladas se cuantificó por triplicado por espectrofotometría, tras la extracción total de los mismos. Los ácidos fenólicos se extrajeron mediante la inmersión de muestras de 1 cm² en 10 mL de metanol absoluto de grado UV, dispuestos en viales ámbar que se agitaron a 300 rpm durante 48 h. La absorbancia de las soluciones fue medida a longitudes de onda de 320 nm para el ácido ferúlico y de 270 nm para el ácido cinámico. La concentración de los ácidos fenólicos se obtuvo a partir de la absorbancia de las diluciones metanólicas, usando la ecuación obtenida a partir de la curva de calibración de cada ácido.

$$\text{Ácido ferúlico: } y = 0.0852X + 0.0049, R^2 = 0.995$$

$$\text{Ácido cinámico: } y = 0.1372X + 0.02, R^2 = 0.992$$

Como blanco se empleó el extracto metanólico obtenido de las películas sin ácidos fenólicos. La cantidad extraída de ácidos fenólicos en las películas, se obtuvo en base al cociente entre la masa de ácido fenólico extraída (AF_e) con respecto a la masa de ácido fenólico inicialmente incorporada (AF_i), ecuación 1.

$$AF \text{ extraído} = \frac{AF_e}{AF_i} \times 100 \quad (1)$$

Microestructura de las películas

Se observó la microestructura de las películas (sección transversal), mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) (ZEISS®, modelo ULTRA 55, Alemania). Las muestras se acondicionaron durante una semana en desecadores con P₂O₅, y posteriormente fueron sumergidas en nitrógeno líquido para generar una criofractura en su sección transversal. Posteriormente se les aplicó una cobertura de platino, aumentando así su conductividad eléctrica, y se observaron con un voltaje de aceleración de 2 kV.

Solubilidad en agua de las películas

La prueba de solubilidad se realizó, por triplicado, con 1 cm² de muestras de películas acondicionadas en desecadores de P₂O₅ al 0% de HR. Estas muestras se pesaron y se depositaron sobre una malla de peso conocido dispuesta en el interior de un crisol que contenía 10 mL de agua destilada. Los crisoles se mantuvieron en una cámara a 25 °C, durante 24 h. Posteriormente, se retiró el agua y las muestras contenidas sobre la malla se colocaron en un horno de convección (J.P. Selecta, S.S., Barcelona, España) a 60 °C, durante 48 h. Después, las muestras se almacenaron en un desecador con P₂O₅ hasta alcanzar un peso constante. Los resultados de solubilidad de las películas se obtuvieron de la diferencia entre el peso seco inicial y final de las muestras y se expresaron porcentualmente (100 x masa de film solubilizado/masa film inicial).

Medida del espesor de las películas

El espesor de las películas se obtuvo del promedio de diez mediciones en puntos aleatorios, empleando un micrómetro electrónico digital (Palmer, COMECTA, Barcelona, España).

Determinación de las propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de las películas se evaluaron por triplicado siguiendo el método estándar ASTM D882-02 (ASTM, 2002) utilizando una máquina universal (Stable Micro System, TA.XT plus, Haslemere, Inglaterra) que permite realizar ensayos de tensión. Primero se prepararon ocho muestras (25 mm x 100 mm) y se acondicionaron a 25 °C y 53% de HR durante 7 días. Una vez acondicionadas las muestras fueron sometidas al ensayo de tensión. Los parámetros de separación inicial de las pinzas y velocidad de elongación fueron de 50 mm y 50 mm·min⁻¹, respectivamente. A partir de las curvas de tensión (σ) frente a deformación de Henky (ϵ_H), se

obtuvieron los siguientes parámetros: módulo de elasticidad (EM) en MPa, tensión de fractura (TS) en MPa y elongación (%ε).

Determinación de las propiedades barrera

La permeabilidad al vapor de agua (WVP) se obtuvo por triplicado mediante el método gravimétrico ASTM E96-65 (ASTM, 2005). Para ello, las películas se sometieron a un gradiente de humedad relativa (HR) 53-100%. El ensayo se realizó en copas Payne (diámetro 3,5 cm, Elcometer SPRL, Hernelle/s Argentau, Belgium) que contenían 5 mL de agua destilada, lo que garantizaba la completa exposición de una de las caras de las películas al 100% de HR. Estas copas se colocaron dentro de una cámara a 25 °C, al mismo tiempo las películas se encontraban dentro de desecadores, los cuales tenían una HR estable del 53%. Transcurridas 16 h se monitorizó la pérdida de peso con una balanza analítica (ME235P Sartorius, Alemania) en intervalos de 1,5 h.

La pendiente de la representación de la pérdida de masa frente al tiempo en el estado estacionario se dividió entre el área expuesta para calcular la velocidad de transferencia del vapor de agua (WVTR). La presión de vapor de agua en la cara interior de la película (p_2) se obtuvo con el método propuesto por (McHugh et al., 1993), para corregir el efecto del gradiente de concentración establecido en el espacio de cabeza de la copa (ecuación 2).

$$WVT = \frac{P \cdot D \cdot \ln \left[\frac{P - p_2}{P - p_1} \right]}{R \cdot T \cdot \Delta z} \quad (2)$$

Dónde: P = presión total (atm); D = difusividad del agua en aire a 25 °C (m^2/s); R = constante de los gases ($82,057 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); T = temperatura (K); Δz = altura media del espacio de cabeza (m), considerando su altura inicial y final; p_1 = presión de vapor de agua en la superficie de la solución (atm); p_2 = presión de vapor corregida en la cara interior de la película. Utilizando la ecuación 3, WVP se calculó a partir de p_2 y la presión de vapor de agua en la cara exterior de la película (p_3).

$$WVP = \frac{WVTR}{p_2 - p_3} \cdot \text{espesor} \quad (3)$$

La permeabilidad al oxígeno (OP) de las películas se obtuvo mediante el método estándar ASTM F1927-07 (ASTM, 2010). Se evaluaron muestras

de 50 cm², con condiciones de temperatura de 23 °C y HR del 53%, utilizando un equipo de medida de transmisión de oxígeno (OX-TRAN, Oxtran System, Mocon, Mineapolis, USA). Cada formulación se analizó por triplicado.

Análisis térmico

Para la determinación del comportamiento de degradación térmica y transiciones de fases de las películas obtenidas se utilizó el análisis termogravimétrico (TGA) (TGA/SDTA 851e, Mettler Toledo, Schwarzenbach, Suiza) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) (DSC StareSystem, Mettler-Toledo, Inc., Suiza).

El TGA consiste en medir la variación de peso que sufre el material en función de la variación en la temperatura y del tiempo. En este caso se pesaron 5 mg de muestra y se calentó de 25 °C a 700 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min mediante corriente de nitrógeno de 10 mL/min. En cuanto al DSC, las curvas se obtuvieron por barrido múltiple. A muestras de 10 mg se les aplicaron distintas fases de calentamiento-enfriamiento. Primero, se calentaron de -25 °C a 250 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y se mantuvieron a 250 °C durante 2 min. Luego se enfriaron a -25 °C enfriando a -10 °C/min y se mantuvo esa temperatura durante 2 min. Por último, se realizó un calentamiento de -25 °C a 250 °C calentando a 10 °C/min. Todas las mediciones se hicieron por triplicado.

Análisis estadístico

El análisis estadístico de los datos se llevó a cabo empleando Statgraphics Centurion XVI.II. Se analizaron los datos mediante el Análisis de la Varianza simple (ANOVA). Se siguió el procedimiento de diferencia menos significativa (LSD) de Fisher con un nivel de confianza del 95% para discernir entre medias.

RESULTADOS

Extracción de los ácidos fenólicos desde las películas de PVA

La extracción de los ácidos fenólicos (AF) contenidos en las películas activas se analizó espectrofotométricamente, obteniendo la concentración de ácidos liberados desde la película hacia el solvente (metanol), y contrastando dicho valor con la concentración de AF inicialmente incorporada a la solución polimérica formadora de película, resultando en valores porcentuales, como

se indica en la Tabla 1. De igual manera, estos datos también se presentan en función de la cantidad de AF (mg) liberada desde la masa inerte de la película (g).

Como se observa en la Tabla 1, el ácido fenólico con mayor porcentaje de extracción fue el ácido cinámico (C) en las dos matrices de PVA. Cabe destacar que la solución polimérica de PVA A con ácido cinámico al 2% (AC2) presentó separación de fases durante la etapa de evaporación del solvente, de manera que parte del ácido incorporado a la solución solidificó en la superficie de las películas. Esta discontinuidad de fases repercutió negativamente en las características del material, como se muestra en las diferentes secciones de resultados.

Los resultados estadísticos mostraron que tanto la matriz como el tipo de ácido y, en menor medida, su concentración, afectaron significativamente a la capacidad de extracción del ácido desde la matriz. Así, independientemente de la matriz empleada, la extracción del ácido ferúlico fue menor que la de cinámico, como se ha comentado anteriormente. La presencia de dos grupos hidroxilo en la estructura química del ácido ferúlico, a diferencia del ácido cinámico que cuenta solo con uno, pudo seguramente favorecer la afinidad con el PVA, aumentando así la probabilidad de establecer más interacciones con las cadenas poliméricas, causando un mayor anclaje a la matriz que limita la extracción del ácido y en consecuencia reduce los valores de concentración en el solvente, tal como se indica en la Tabla 1.

Esta liberación del ácido ferúlico (F) dependió significativamente de la matriz, siendo significativamente mayor en la matriz A (75-81%) que en la matriz B (56-54%). Esto puede asociarse a la presencia de cargas negativas en las cadenas poliméricas de B que aparecen como consecuencia de la ionización de los grupos acetato residuales, que promueven su función como base de Lewis a través de la donación de un par de electrones libres (Wiśniewska et al., 2016). Estos electrones, al ser aceptados por el ácido fenólico, pueden dar lugar a la formación de complejos de Lewis, lo que potencia la afinidad entre el ácido y el polímero B y, por tanto, su retención en la matriz, impidiendo que dicho ácido se libere al medio durante el proceso de extracción.

En cambio, al utilizar el ácido cinámico no se observó dicho efecto, ya que prácticamente la totalidad del C se liberó desde las dos matrices poliméricas evaluadas. Además, el aumento de la concentración del ácido cinámico no tuvo efecto claro sobre el porcentaje de extracción, por el

contrario, el porcentaje de extracción del ácido ferúlico aumentó significativamente ($p < 0.05$) con el incremento de la concentración.

Tabla 1. Fracción másica de los compuestos de cada formulación y grado de extracción de los ácidos fenólicos en las películas obtenidas por casting. Valores medios y (desviación estándar).

Muestra	XPVA	XGLI	XPh.A	mg AF/ g inerte película	AF extraído (%)
A	0,91	0,09	0,00	-	-
AC1	0,90	0,09	0,01	8,7 (0,4) ^c	95 (4) ^e
AC2	0,89	0,09	0,02	15,3 (0,5) ^e	84 (3) ^d
AF1	0,90	0,09	0,01	6,8 (0,2) ^b	75 (2) ^c
AF2	0,89	0,09	0,02	14,8 (0,4) ^e	81 (2) ^d
B	0,91	0,09	0,00	-	-
BC1	0,90	0,09	0,01	8,3 (0,3) ^c	91 (3) ^e
BC2	0,89	0,09	0,02	16,5 (0,2) ^f	90 (1) ^e
BF1	0,90	0,09	0,01	5,1 (0,4) ^a	56 (4) ^a
BF2	0,89	0,09	0,02	11,7 (0,3) ^d	64 (1) ^b

Letras diferentes en una misma columna indican diferencias significativas al 95%.

Microestructura de las películas

El análisis microestructural de las películas permite conocer el grado de homogeneidad de la matriz polimérica, en respuesta a la incorporación de los diferentes componentes, lo cual ayuda a comprender las características mecánicas, ópticas y de barrera de los materiales evaluados.

En el anexo 1 (figura 2) muestra las diferentes películas en su sección transversal. Como se puede observar, hay marcadas diferencias en la estructura interna de las películas A y B, debido a su diferente peso molecular y grado de acetilación. Así, el polímero puro A, de mayor peso molecular y cadenas totalmente hidroxiladas, presentó una estructura más cristalina que el B, ya que las cadenas parcialmente acetiladas limitan su organización molecular hacia formas más ordenadas. Un comportamiento similar fue observado por Andrade et al., (2020) al estudiar películas de PVA de diferentes características moleculares. Por otro lado, la adición de ácidos fenólicos, independientemente del tipo o la concentración, solamente promovió cambios en la microestructura del PVA A, dando lugar a la formación de una especie de red o malla, observada en la mayor ampliación de la sección transversal de las películas (Figura 2), seguramente en zonas con una sobreconcentración local de AF donde se potenció la gomosis del material. Por el contrario, en el PVA B no se observaron cambios microestructurales debido a la completa incorporación de los ácidos en la matriz polimérica. Esto sugiere una mayor afinidad molecular de los ácidos por el polímero B, seguramente debido a la formación del complejo de Lewis entre los AF y las cadenas del polímero previamente comentado.

Solubilidad en agua

La solubilidad de las películas de PVA es consecuencia directa de la organización microestructural del material, que a la vez depende del peso molecular, el número de grupos hidroxilo libres y la cantidad de grupos acetato presentes en la cadena polimérica, entre otros factores. La Tabla 2 presenta la solubilidad en agua de los diferentes tratamientos evaluados. Como se puede observar, las películas del polímero A fueron significativamente menos solubles en agua ($p < 0,05$) que las películas del polímero B, debido a su mayor peso molecular y cristalinidad (Andrade et al., 2020; Julinová et al., 2018).

La inclusión de ácidos fenólicos redujo la solubilidad en agua de las películas del PVA A, aunque, este efecto solo fue significativo con la inclusión del ácido ferúlico. Esto es probablemente consecuencia de la estructura de dicho ácido, que presenta un grupo carboxilo y un hidroxilo, favoreciendo las interacciones con el polímero mediante formación de puentes de hidrógeno con las cadenas moleculares, y disminuyendo, la cantidad de grupos OH disponibles para interactuar con las moléculas de agua, reduciendo significativamente la solubilidad de las películas (Liu et al., 2019). En el caso del PVA B únicamente la inclusión del ácido ferúlico, incorporado en la mayor proporción, dio lugar a un aumento significativo (11%) de la solubilidad respecto a la película control (B). En este caso, la inclusión de F al 2% parece promover la reorganización estructural del PVA B, aumentando su solubilidad en agua.

Propiedades de barrera

Las propiedades de barrera de los materiales destinados al envasado de alimentos, son muy importantes ya que la cantidad de vapor de agua o gases en contacto con los alimentos influyen sobre la dinámica de degradación de los mismos. En este sentido, uno de los objetivos en el desarrollo de materiales para envasado de la mayoría de los alimentos, es la obtención de envases con permeabilidad baja, tanto al vapor de agua, como a los gases.

La Tabla 2 indica los valores de permeabilidad al vapor de agua (WVP) y al oxígeno (OP) de las diferentes películas evaluadas. Los datos indican que la permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno del polímero A, fue significativamente menor a la del polímero B, lo que sugiere que las películas de PVA A serían más aptas para el envasado de alimentos. La razón de estas diferencias radica en el peso molecular y el grado de hidrólisis de cada una

de las matrices, ya que estas características marcan directamente la disposición estructural de las películas, así como su polaridad, puntos determinantes en la facilidad de difusión y el grado de solubilidad de las moléculas a través de las películas, de hecho Marten, (2002) manifestó que la reducción del grado de hidrolisis del PVA, a valores por debajo del 98%, incrementan el valor de la permeabilidad del material, tal como se dio en el presente estudio.

La adición de ácidos fenólicos no modificó significativamente la barrera al vapor de agua del polímero A, a excepción de las películas que contenían ácido cinámico al 2%, en las que aumentó de forma significativa. Esto puede deberse a la separación del ácido cinámico en la cara superior de la película, en el proceso de evaporación de solvente, durante el *casting*, dando lugar a películas con zonas más ricas en C, de reducida afinidad con el PVA, menos compactas y con peores propiedades de barrera, pues este hecho también afectó la permeabilidad al oxígeno de las muestras AC2. Por su parte, las películas de PVA A que contenían ácido cinámico al 1% y ácido ferúlico al 2%, obtuvieron mejores valores de permeabilidad al oxígeno, probablemente debido a que dichos ácidos, en las concentraciones mencionadas, generaron cambios significativos en la polaridad del material, los cuales afectan la solubilidad de las moléculas de oxígeno, reduciendo su permeabilidad.

Por otro lado, las muestras del polímero B no fueron afectadas por la adición del ácido cinámico, pero si por la incorporación del ácido ferúlico, en cuyo caso las propiedades de barrera tanto al vapor de agua como al oxígeno fueron mejoradas, aunque este efecto positivo únicamente fue significativo al 1% de concentración. Esto podría estar relacionado con el aumento en la cohesión estructural de dichas películas, debido a la afinidad existente entre las cadenas moleculares del polímero B y el ácido ferúlico, propiciado tanto por la formación del complejo de Lewis, como por la mayor capacidad para establecer puentes de hidrógeno entre las cadenas y el ácido, ambos hechos mencionados anteriormente.

Tabla 2. Solubilidad en agua y permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno de las diferentes formulaciones acondicionadas a 53 % HR y 25 °C. Valores medios (desviación estándar).

Muestra	Solubilidad en agua (%)	WVP (g/m.h.kPa)x10 ³	OP (cm ³ /m.h.kPa)x10 ⁸
A	43 (6) ^b	6 (1) ^{ab}	2,7 (0,6) ^b
AC1	38 (1) ^{ab}	6,4 (0,9) ^{ab}	1,4 (0,3) ^a
AC2	36 (5) ^{ab}	8 (3) ^c	7 (2) ^c
AF1	34 (1) ^a	5,4 (0,7) ^a	1,8 (0,9) ^a
AF2	31 (3) ^a	5,7 (0,5) ^{ab}	1,1 (0,1) ^a
B	80 (6) ^c	8,2 (0,7) ^c	13 (2) ^e

BC1	75 (3) ^c	7 (2) ^{abc}	12 (1) ^e
BC2	82 (5) ^c	8,0 (0,5) ^{bc}	11,8 (0,4) ^{de}
BF1	74 (1) ^c	6,5 (0,5) ^{ab}	10,0 (0,9) ^d
BF2	90 (1) ^d	6,5 (1,7) ^{abc}	11,3 (1,1) ^{de}

Letras diferentes en una misma columna indican diferencias significativas al 95%.

Propiedades mecánicas

La Tabla 3 presenta los valores de espesor, la resistencia a la fractura (TS), la extensibilidad (E) y el módulo de elasticidad (EM) de las películas desarrolladas. Como se puede observar, el espesor de las películas no varió al incorporar F pero aumentó al incorporar C en ambas matrices, siendo más significativo ($p < 0.05$) en la mayor concentración (2%), lo que pone de manifiesto el menor grado de compactación de la matriz de PVA al incorporar C.

Las películas de PVA A presentaron las mejores propiedades mecánicas, obteniéndose valores de TS, E y EM significativamente superiores a los del PVA B, es decir, fueron más resistentes y deformables a la rotura, y más rígidas. Esto es debido a que la matriz de PVA A posee cadenas moleculares más largas y con mayor grado de hidrólisis que la matriz PVA B, lo que mejora las propiedades mecánicas del material, pues estas condiciones contribuyen al el incremento de la cohesión de la matriz a través de las fuerzas intermoleculares que la estabilizan (Marten, 2002).

La adición de ácidos fenólicos no modificó la resistencia a la rotura, ni la elongación de las películas de PVA. Sin embargo, algunos tratamientos aumentaron su rigidez, esto sucedió al incorporar ácido ferúlico, tanto al 1% como al 2%, en la matriz B y únicamente al 2% en la matriz A. Dicho efecto podría atribuirse a las interacciones establecidas entre el ácido ferúlico, a través de sus grupos carboxilo e hidroxilo, y las cadenas moleculares tanto de A como de B, dando lugar a la formación de puentes de hidrógeno. Además, en el caso de la matriz B, las cadenas moleculares parcialmente acetiladas podrían formar aductos de Lewis con F. En este sentido, se sugiere que esta serie de interacciones pudieron haber generado una reestructuración significativa de las matrices involucradas, generando películas más rígidas. Por otro lado, todos los parámetros mecánicos de las películas AC2 se vieron afectados negativamente debido a la baja miscibilidad del ácido cinámico (al 2% de concentración) en la matriz A, lo cual generó una disrupción en la matriz polimérica y en consecuencia debilitó mecánicamente las películas obtenidas.

Tabla 3. Tensión de fractura (TS), Elongación (%E) y módulo de Elasticidad (ME) obtenidos para las diferentes formulaciones. Valores medios y (desviación estándar).

Muestra	Espesor (μm)	TS (MPa)	E (%)	EM (MPa)
---------	---------------------------	----------	-------	----------

A	101 (4) ^a	202 (10) ^c	146 (4) ^c	93 (3) ^d
AC1	111 (4) ^{abc}	207 (23) ^c	148 (6) ^c	93 (7) ^{de}
AC2	127 (33) ^d	106 (26) ^b	125 (3) ^b	77 (7) ^c
AF1	104 (7) ^{ab}	212 (15) ^c	152 (6) ^c	96 (13) ^{de}
AF2	103 (6) ^{ab}	202 (18) ^c	146 (4) ^c	101 (11) ^e
B	106 (17) ^{ab}	47 (9) ^a	111 (9) ^a	49 (3) ^a
BC1	118 (16) ^{bcd}	47 (12) ^a	107 (8) ^a	52 (3) ^{ab}
BC2	123 (17) ^{cd}	44 (10) ^a	107 (8) ^a	53 (4) ^{ab}
BF1	103 (16) ^{ab}	53 (6) ^a	111 (4) ^a	56 (5) ^b
BF2	108 (17) ^{abc}	58 (6) ^a	109 (6) ^a	57 (4) ^b

Letras diferentes en una misma columna indican diferencias significativas al 95%.

Análisis térmico

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) permite conocer los eventos térmicos que pueden ocurrir en el material, básicamente transiciones de fase de primer y segundo orden, relacionadas respectivamente con la fracción cristalina y amorfa del material. Las transiciones de primer orden tienen variación de entalpía y pueden ser endotérmicas como la fusión o exotérmicas como la cristalización. Por otro lado, las transiciones de segundo orden, como la transición vítrea, no muestran variación de entalpía y se presentan como un cambio en la capacidad calorífica del material que se refleja en un salto en la línea base de los termogramas. El análisis DSC se realizó en dos etapas de calentamiento: La primera refleja los efectos del procesamiento sobre el comportamiento térmico del material. Mientras, la segunda indica el perfil térmico del material libre de tensiones externas, lo cual se conoce como historial térmico, que es borrado en la primera etapa de calentamiento.

La Figura 3 muestra los termogramas de DSC de las diferentes muestras analizadas, tanto en la primera, como en la segunda etapa de calentamiento. En todos los casos se registra la presencia de transiciones de primer y segundo orden, hecho que corrobora el carácter semi-cristalino del PVA. Cabe destacar que en la primera etapa de calentamiento ambos tipos de matrices presentaron eventos endotérmicos atribuidos tanto a la fusión del polímero como a la degradación de componentes que tiene lugar a medida que la temperatura aumenta. Mientras en el segundo barrido, se obtuvieron perfiles con un único evento endotérmico que refleja la fusión del material.

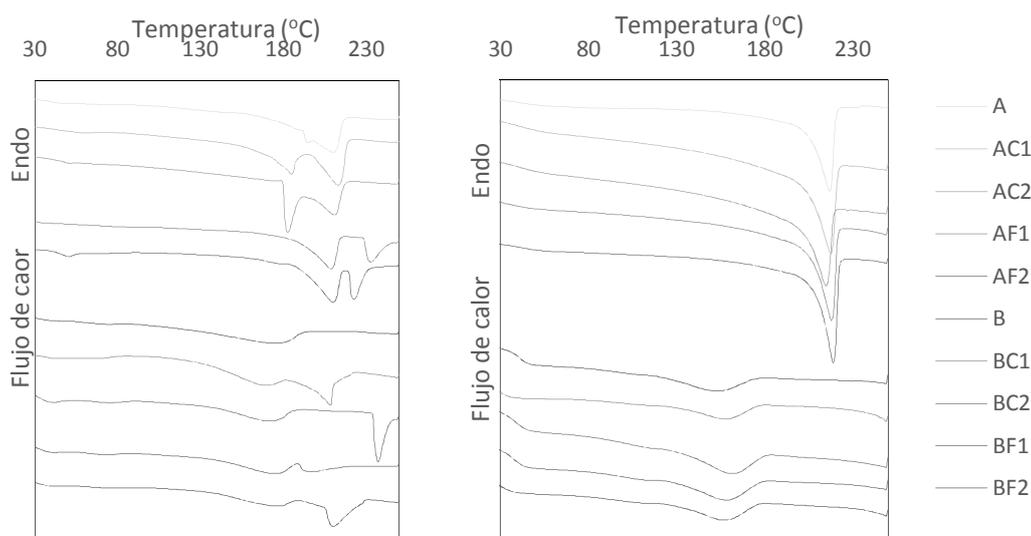


Figura 3. Termogramas obtenidos por DSC de las formulaciones de PVA durante el primer calentamiento (izquierda) y el segundo calentamiento (derecha).

En la Tabla 4 se muestran los valores de temperatura de transición vítrea (T_g), temperaturas de fusión (T_m) del primer y segundo barrido de calentamiento, así como la entalpía (H) asociada al evento endotérmico del segundo barrido. En el primer barrido de calentamiento, la T_g de la película A (46 ± 4 °C) fue menor que la de la película B (59 ± 3 °C) a pesar de tener mayor peso molecular. Esto puede deberse a diferentes factores como mayores restricciones en la movilidad molecular impuestas por los grupos acetilo en la fase amorfa o la diferencia en la cantidad de agua ligada, que fue mayor en la película A, tal y como se comenta posteriormente (en coherencia con su menor valor de T_g). Por su parte, la T_m fue superior para A (213 ± 3 °C) que para B (178 ± 8 °C), en concordancia con su mayor peso molecular. En el segundo barrido de calentamiento, en general, se observaron modificaciones en la T_g (en general $T_{g2} < T_{g1}$) y T_m de ambos tipos de matrices, como consecuencia de la termo-liberación del agua ligada, el comienzo de procesos degradativos y la reorganización de las cadenas moleculares en la fracción amorfa y cristalina del material, ante las condiciones de calentamiento y enfriamiento asociadas al análisis de DSC.

Tabla 4. Temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m), entalpía de fusión (ΔH) obtenidas del análisis de DSC de las formulaciones de PVA. Valores medios y desviación estándar.

Muestra	Primer calentamiento		Segundo calentamiento		
	T_{g1} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_{m2} (°C)	H (J/g PVA)
A	46 ± 4 ^{ab}	213 ± 3 ^{cd}	39 ± 1 ^{ab}	217 ± 1 ^{cd}	60 ± 1 ^{bc}
AC1	46 ± 5 ^{ab}	215 ± 5 ^{cd}	56 ± 1 ^c	217 ± 1 ^{cd}	66 ± 4 ^c
AC2	48 ± 1 ^b	209 ± 2 ^c	42 ± 2 ^b	214 ± 1 ^c	66 ± 2 ^c

AF1	42 ± 2 ^a	225 ± 7 ^{de}	44 ± 3 ^b	218 ± 1 ^d	56 ± 9 ^b
AF2	45 ± 1 ^{ab}	220 ± 6 ^{de}	43 ± 4 ^b	218 ± 1 ^d	61 ± 8 ^{bc}
B	59 ± 3 ^c	168 ± 8 ^{ab}	34 ± 5 ^a	154 ± 3 ^a	24 ± 1 ^a
BC1	67 ± 2 ^d	176 ± 2 ^b	42 ± 8 ^b	158 ± 1 ^b	21 ± 3 ^a
BC2	60 ± 1 ^c	169 ± 1 ^a	44 ± 4 ^b	158 ± 4 ^b	24 ± 4 ^a
BF1	59 ± 1 ^c	175 ± 1 ^b	39 ± 2 ^{ab}	157 ± 1 ^{ab}	23 ± 4 ^a
BF2	68 ± 2 ^d	174 ± 1 ^b	34 ± 2 ^a	156 ± 1 ^{ab}	21 ± 1 ^a

Letras diferentes en una misma columna indican diferencias significativas al 95%.

La incorporación de AF en las películas de PVA no generó cambios estadísticamente significativos en la Tg_1 y la Tm_1 de las muestras del polímero A. En el polímero B, algunas muestras (BC1 y BF2) incrementaron la Tg_1 debido a un efecto anti-plastificante de los AF generado en la fracción amorfa del material, que también se reflejó en las propiedades mecánicas (aumento de la rigidez, EM), mientras que otras (BC2) redujeron la temperatura de fusión del polímero (Tm_1), seguramente por modificaciones en la organización molecular de la fracción cristalina. Independientemente de los valores de las temperaturas Tg y Tm , hay que destacar que la incorporación de AF generó modificaciones visibles en los termogramas (primer barrido de calentamiento) de las películas de A y B, dando lugar a diferentes eventos endotérmicos en un rango más amplio de temperaturas, probablemente debido a la presencia de interacciones con la matriz, a la degradación de los ácidos (Td entre 186-233 °C) y a otros eventos degradativos de carácter endotérmico.

En el segundo barrido de calentamiento, la Tg_2 y la Tm_2 de las muestras con AF variaron respecto a los valores obtenidos en el primer barrido, debido a la degradación térmica de los AF, a los eventos degradativos mencionados en el primer barrido y a los cambios en la distribución y reordenamiento molecular de la fracción amorfa y cristalina ante las condiciones del análisis de DSC, tal como se presentó en las muestras control A y B.

Por su parte, la entalpía (H) no presentó cambios significativos estadísticamente ($p > 0.05$) ante la incorporación de los AF en las películas de A y de B. En todos los casos, la entalpía de las muestras de PVA A superó a las de PVA B, como consecuencia de su mayor peso molecular y mayor grado de hidrólisis, cuya disposición da lugar a estructuras más ordenadas, resultando en la formación de cristales más grandes y estables (Andrade et al., 2020).

Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) permite conocer las alteraciones que el calentamiento puede causar en los materiales, tales como reacciones

de deshidratación, oxidación, combustión y descomposición. La Figura 4 muestra los termogramas de las muestras, así como su derivada (DTGA). Como se puede observar, la degradación térmica del material no se vio afectada significativamente por la incorporación de los ácidos fenólicos (AF), probablemente como resultado de la baja concentración en la que fueron incorporados y al solapamiento entre los picos de degradación de la matriz polimérica y de los ácidos cinámico [190 - 230 °C] y ferúlico [180 - 235 °C].

Los perfiles DTGA en la Figura 4, muestran las diferentes etapas relacionadas con la pérdida de peso del material, e indican diferencias significativas entre los perfiles degradativos de las muestras del polímero A y del B, en respuesta a la variación en sus propiedades moleculares (Andrade et al., 2020), como se discute más adelante. La primera etapa, comprende un máximo de temperatura de 110 °C, corresponde a la vaporización del agua que fue retenida en la matriz después del proceso de acondicionamiento (HR: 0%). El polímero A presentó un 2,5% de agua retenida, mientras que el polímero B presentó un 1,6%, en coherencia con su naturaleza más hidrofóbica debido a la presencia de grupos acetilo. El segundo paso corresponde a la pérdida del glicerol, alcanzándose temperaturas máximas de aproximadamente 195 °C y de 160 °C para las muestras de A y B, respectivamente. El glicerol termo-liberado (A: 5,2%; B: 4%) no corresponde a la cantidad de glicerol total incorporado al material, lo que podría indicar que parte de este plastificante se encontraba entrecruzado con las cadenas poliméricas en una interacción más fuerte.

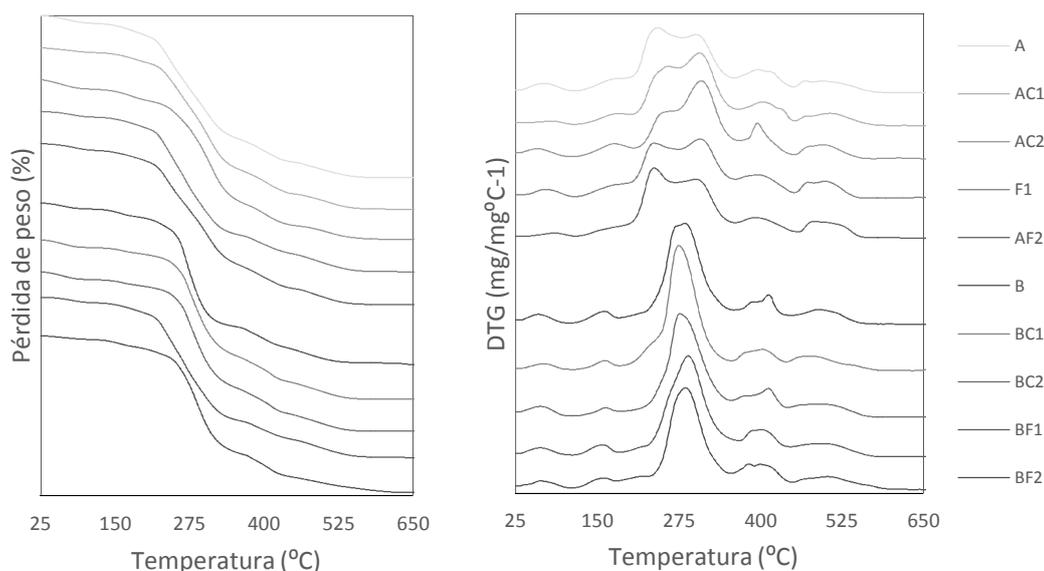


Figura 4. Curvas de TGA (izquierda) y DTGA (derecha) de las formulaciones

Por su parte, la degradación del material polimérico se presentó en varias etapas. La etapa principal de la degradación del polímero se asoció con la separación de grupos laterales de las cadenas, dando lugar a subproductos como agua en el caso de las películas del polímero A, y agua, acetaldehído y ácido acético en películas del polímero B, debido a los grupos acetato residuales en sus cadenas poliméricas. Eso ocurrió entre 200 y 360 °C (temperatura máxima: 237 °C) y entre 220 y 350 °C (temperatura máxima: 276 °C) en A y B, respectivamente. En esta etapa, la pérdida de peso de las muestras del polímero A se presentó como una superposición de curvas, lo que indica que se produjeron diferentes mecanismos de degradación al mismo tiempo. Probablemente, en este rango de temperaturas, tanto el proceso de fusión de la fracción cristalina de la película como la degradación térmica, se dieron en paralelo. Esto pudo generar la superposición de curvas de manera que una fracción del material se había fundido ($T_m = 210$ °C) mientras que otra se estaba degradando. En contraste, en el polímero B este evento degradativo sucedió una vez que toda la fracción cristalina se había fundido ($T_m = 170$ °C), lo que resultó en una curva de degradación única para esta etapa. Cabe destacar que este evento se desplazó a temperaturas más altas para el polímero B debido al efecto termoprotector de los grupos acetato residuales presentes en las cadenas poliméricas, comportamiento similar al descrito por Andrade et al. (2020).

Posteriormente, la segunda y la tercera etapa de degradación del polímero se presentaron a temperaturas superiores a 350 °C. Estas etapas posiblemente están relacionadas con la degradación de productos de bajo peso molecular a partir de la descomposición de la cadena principal, o de estructuras más pesadas formadas en anteriores etapas de degradación, en línea con lo publicado por Barrera et al. (2007).

La incorporación de ácidos fenólicos modificó solo ligeramente el perfil de degradación térmica de los polímeros, concretamente las dos últimas, asociadas con la degradación de compuestos de bajo peso molecular (como los AF) o la formación de metabolitos de degradación intermedios.

CONCLUSIONES

El efecto de la incorporación de ácido cinámico y ácido ferúlico sobre las propiedades fisicoquímicas de las películas de PVA de alto y bajo peso molecular obtenidas mediante el método de *casting*, dependió tanto del tipo de PVA utilizado (A y B) como del ácido fenólico incorporado. Así, el ácido ferúlico afectó de forma más notable a las propiedades del PVA que el ácido

cinámico, seguramente debido a que su estructura favorece las interacciones con la matriz polimérica del PVA. En general, la incorporación de ácido ferúlico en la matriz polimérica A condujo a la obtención de películas menos solubles en agua y más rígidas. Mientras que en B, además de dar lugar a películas más rígidas, la incorporación de ácido ferúlico mejoró las propiedades de barrera al vapor de agua y al oxígeno, sin embargo, los cambios en la permeabilidad únicamente fueron significativos a concentración de 1%. Mientras que la estabilidad térmica de las películas tanto de A como de B no fueron afectadas por la incorporación de los ácidos fenólicos.

Tras la realización de este proyecto y el paralelo realizado entre los dos tipos de matrices de PVA, se concluye que las películas activas con mejores propiedades para el envasado de alimentos fueron las que se formularon con PVA de alto peso molecular y alto grado de hidrólisis (PVA A) incorporando ácido ferúlico, ya que, en general, son películas altamente resistentes a la ruptura, extensibles y medianamente rígidas, con menores valores de permeabilidad respecto a sus pares. Sin embargo, cabe destacar que la matriz B, de menor peso molecular y con cadenas acetiladas, tuvo mayor compatibilidad química con dicho ácido, lo cual potenció el material a nivel mecánico y de barrera. Trabajos futuros deberán enfocarse en comprobar la eficacia antimicrobiana y antioxidante de estas películas mediante la realización de ensayos *in vivo* e *in vitro*

BIBLIOGRAFÍA

Andrade, J., González-Martínez, C., Chiralt, A. (2020). The Incorporation of Carvacrol into Poly (vinyl alcohol) Films Encapsulated in Lecithin Liposomes. *Polymers*, 12, 497.

Barrera, J. E., Rodríguez, J. A., Perilla, J. E., Algecira, N. A. (2007). Estudio de la degradación térmica de poli(alcohol vinílico) mediante termogravimetría y termogravimetría diferencial. *Revista Ingeniería e Investigación*, 27(2), 100–105.

Buranov, A. U., Mazza, G. (2009). Extraction and purification of ferulic acid from flax shives, wheat and corn bran by alkaline hydrolysis and pressurized solvents. *Journal of food chemistry*, 115 (4), 1542-1548.

Cano, A., Fortunati, E., Cháfer, M., Kenny, J. M., Chiralt, a., González-Martínez, C. (2015a). Properties and ageing behaviour of pea starch films as affected by blend with poly(vinyl alcohol). *Food hydrocolloids*, 48, 84-94.

Cano, A. I., Cháfer, M., Chiralt, A., González-Martínez, C. (2015b). Physical and microstructural properties of biodegradable films based on pea starch and PVA. *Journal of food engineering*, 167, 59–64.

Cano, A., Cháfer, M., Chiralt, A., González-Martínez, C. (2016a). Development and characterization of active films based on starch-PVA, containing silver nanoparticles. *Journal of food packaging and shelf life*, 10, 16-24.

Cano, A., Cháfer, M., Chiralt, A., González-Martínez, C. (2016b). Biodegradation behavior of starch-PVA films as affected by the incorporation of different antimicrobials. *Journal of polymer degradation and stability*, 132, 11-20.

Durá Romero, M., González Martínez, C., Andrede Chapal, J.(2019). Incorporación de ácidos fenólicos en films activos de poli-vinil alcohol obtenidos por termoprocesado. Tesis fin de master. Universidad Politécnica de Valencia.

Heleno, S. A., Martins A., Queiroz, M. J. R. P., Ferreira, I. C.F. R. (2015). Bioactivity of phenolic acids: Metabolites versus parent compounds: A review. *Journal of food chemistry*, 173, 501–513

Julinová, M., Vaňharová, L., Jurča, M. (2018). Water-soluble polymeric xenobiotics – Polyvinyl alcohol and polyvinylpyrrolidone – And potential solutions to environmental issues. *Journal of Environmental Management* 228, 213-222.

Kanatt, S. R., Rao, M.S., Chawla, S.P., Sharma, A. (2012). Active chitosanepolyvinyl alcohol films with natural extracts. *Food hydrocolloids* 29, 290-297

Khezeli, T., Daneshfar, A., Sahraei, R. (2016). A green ultrasonic-assisted liquid–liquid microextraction based on deep eutectic solvent for the HPLC-UV determination of ferulic, caffeic and cinnamic acid from olive, almond, sesame and cinnamon oil. *Journal of talanta*, 150, 577-585.

Li, J., Li, Y., Song, Y., Niu S., Li, N. (2017). Ultrasonic-assisted synthesis of polyvinyl alcohol/phytic acid polymer film and its thermal stability, mechanical properties and surface resistivity. *Ultrasonics - Sonochemistry* 39, 853–862

Liu, Y., Wang S., Lan, W., Qin, W. (2019). Development of ultrasound treated polyvinyl alcohol/tea polyphenol composite films and their physicochemical properties, *Ultrasonics Sonochemistry*, 51,386-394.

Li, X., Dai, T., Hu P., Zhang, C., Chen, J., Liu, C., Li, T. (2020). Characterization the non-covalent interactions between beta lactoglobulin and selected phenolic acids. *Food Hydrocolloids* 105, 105761

Maria, T. M.C., de Carvalho, R. A., Sobral, P. J. A., Habitante, A. M. B.Q., Solorza-Feria, J. (2008). The effect of the degree of hydrolysis of the PVA and the plasticizer concentration on the color, opacity, and thermal and mechanical properties of films based on PVA and gelatin blends. *Journal of Food Engineering*, 87, 191–199.

Marten, F.L. (2002). Vinyl Alcohol Polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*.

McHugh, T. H., Avena-Bustillos, R., Krochta, J. M. (1993). Hydrophilic Edible Films: Modified Procedure for Water Vapor Permeability and Explanation of Thickness Effects. *Journal of Food Science*, 58(4), 899–903.

Rice-Evans, C. A., Miller, N. J., Paganga, G. (1997). Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends in plant science*, 2(4).

Speight, J. G. (2011) *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes*. Chapter 14 - Monomers, Polymers, and Plastics 499-537

Srinivasan, M.; Audheer, A. R., Menon, V. P. (2007) Ferulic acid: therapeutic potential through its antioxidant property. *Journal of clinical biochemistry and nutrition*, 40 (2), 92-100

Tsai, C., Wu, K., Wang J., Shih C. (2017). Synthesis, characterization, and properties of petroleum-based methacrylate polymers derived from tricyclodecane for microelectronics and optoelectronics applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 53, 143–154

Thong, C. C., Teo, D.C.L., Ng C. K. (2016) Application of polyvinyl alcohol (PVA) in cement-based composite materials: A review of its engineering properties and microstructure behavior. *Construction and Building Materials* 107, 172–180

Wiśniewska, M., Bogatyrov, V., Ostolska, I., Szewczuk-Karpisz, K., Terpiłowski, K., Nosal-Wiercińska, A. (2016). Impact of poly (vinyl alcohol) adsorption on the surface characteristics of mixed oxide Mn x O y --SiO₂. *Adsorption*, 22(4), 417–423.

ANEXO 1

Figura 2. Micrográficas FESEM (Izquierda: magnificación 500X; Derecha: Magnificaciones entre 1000 y 10000X) de la sección transversal de las películas de PVA (A y B) con diferentes concentraciones (1 o 2%) de ácidos fenólicos (cinámico - C o ferúlico - F).

