



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



Escola Tècnica Superior  
d'Enginyeria Agronòmica i del Medi Natural

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica  
y del Medio Natural

Estudio acelerado de vida útil de snacks para deportistas  
en envases biodegradables

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ciencia y Tecnología de los Alimentos

AUTOR/A: Martí Peris, Antonio

Tutor/a: González Martínez, María Consuelo

CURSO ACADÉMICO: 2022/2023

## Estudio de vida útil acelerada de snacks para deportistas en envases biodegradables

### Resumen:

La práctica deportiva ha aumentado en gran medida los últimos años y, con ella, la nutrición deportiva de geles y barritas energéticas. Estas barritas energéticas que usualmente usan los deportistas se envasan en envases monodosis usando plásticos convencionales que no son compostables ni biodegradables y que generan una cantidad de residuos considerable en el medio ambiente. Por ello, en este trabajo, se ha estudiado la calidad de estos snacks cuando se envasan en envases alternativos que son biodegradables. Para ello, las barritas energéticas se envasaron en films hechos a base de almidón termoplástico (TPS) y también usando ácido poliláctico (PLA) amorfo, dos de los polímeros biodegradables más usados comercialmente y se almacenaron a una temperatura de 30°C y 53% de humedad relativa. A lo largo del tiempo de almacenamiento (hasta 2 meses) se analizó el contenido en humedad, actividad de agua, las propiedades mecánicas de las barritas y su estabilidad oxidativa, propiedades claramente relacionadas con la aceptabilidad del producto. Los resultados mostraron que los envases biodegradables utilizados solo fueron eficaces durante los primeros 20 días de almacenamiento en las condiciones establecidas de vida útil acelerada. A partir de dicho tiempo, perdieron sus características crujientes, aumento de la humedad y la degradación oxidativa de la grasa del producto de forma significativa. Por tanto, no cumplieron su función barrera y no mejoraron ni igualaron la funcionalidad del envase control, por lo que su vida útil en condiciones reales sería más corta.

**Palabras clave:** barritas energéticas, propiedades mecánicas, humedad, almidón termoplástico, ácido poliláctico.

## Estudi de vida útil accelerat de snacks per a esportistes en envasos biodegradables

### Resum:

La pràctica esportiva ha augmentat en gran mesura els darrers anys i, amb ella, la nutrició esportiva de gels i barretes energètiques. Aquestes barretes energètiques que usualment usen els esportistes s'envasen en envasos monodosis usant plàstics convencionals que no són compostables ni biodegradables i que generen una quantitat de residus considerable al medi ambient. Per això, en aquest treball, s'ha estudiat la qualitat d'aquests snacks quan s'envasen en envasos alternatius biodegradables. Per això, les barretes energètiques es van envasar en films fets a base de midó termoplàstic (TPS) i també usant àcid polilàctic (PLA) semicristal·lí, dos dels polímers biodegradables més usats comercialment a una temperatura de 30°C i 53% d'humitat relativa. Al llarg del temps (fins a 2 mesos) es va analitzar el contingut en humitat, activitat d'aigua, propietats mecàniques i la seva estabilitat oxidativa de les barretes, propietats clarament relacionades amb l'acceptabilitat del producte. Els resultats van mostrar que els envasos biodegradables utilitzats només van ser eficaços durant els 20 primers dies d'emmagatzematge en les condicions establertes de vida útil accelerada. A partir d'aquest temps, van perdre les característiques cruixents, va augmentar la humitat i la degradació oxidativa del greix del producte de manera significativa. Per tant, no van complir la funció barrera i no van millorar ni van igualar la funcionalitat de l'envàs control, per la qual cosa la seva vida útil en condicions reals seria més curta.

**Paraules clau:** barretes energètiques, propietats mecàniques, humitat, midó termoplàstic, àcid polilàctic.

## Study of accelerated shelf life of sport-related snacks in biodegradable packaging.

### Abstract:

The practice of sports has greatly increased in recent years and, with it, the sports nutrition of gels and energy bars. These energy bars that are usually used by athletes are packaged in single-dose containers using conventional plastics that are not compostable or biodegradable, thus generating a considerable amount of waste in the environment. For this reason, in this work, the quality of these snacks has been studied when they are packaged in alternative biodegradable containers. To this aim, the energy bars were packaged in films made from thermoplastic starch (TPS) and also using semi-crystalline polylactic acid (PLA), two of the most commercially used biodegradable polymers and stored at a temperature of 30°C and 53% relative humidity. Over time (up to 2 months) the moisture content, water activity, mechanical properties and its oxidative stability of the bars were analysed, properties clearly related to the acceptability of the product. The results showed that the biodegradable containers used were only effective during the first 20 days of storage under the established conditions of accelerated shelf life. After that time, they lost their crisp characteristics, increased moisture and oxidative degradation of product fat significantly. Therefore, they did not fulfil their barrier function and did not improve or equal the functionality of the control package, so their shelf life under real conditions would be shorter.

**Key words:** energetic bars, mechanical properties, humidity, thermoplastic starch, polylactic acid.

### Tabla de contenidos

1. Introducción.....	1
2. Materiales Biodegradables .....	2
3. Materiales.....	5
4. Metodología. ....	6
4.1. Obtención de films de PLA. ....	6
4.2. Obtención de films de almidón.....	6
4.3. Envasado de las muestras y estudio de su vida útil acelerada. ....	7
5. Análisis fisicoquímicos.....	7
5.1. Propiedades mecánicas.....	8
5.2. Actividad de agua.....	8
5.3. Índice de acidez oleica.....	8
5.4. Índice de peróxidos: .....	8
5.5. Análisis estadísticos:.....	9
6. Resultados. ....	9

<b>6.1. Contenido en humedad y actividad de agua.</b> .....	9
<b>6.2. Propiedades mecánicas.</b> .....	11
<b>6.3. Índice de acidez oleica e Índice de peróxidos.</b> .....	14
<b>7. Conclusiones.</b> .....	16
<b>8. Referencias.</b> .....	17

### Índice de Ilustraciones

Ilustración 1. Miembros anuales 1994-2014 USA Triathlon. Fuente: USA Triathlon. ....	1
Ilustración 2. Crecimiento y previsión de crecimiento del mercado de nutrición deportiva estadounidense. Fuente: Grand View Research (GVR). ....	2
Ilustración 3. Clasificación de los polímeros degradables. Fuente: (John & Thomas, 2008). ....	3
Ilustración 4. Relación entre la degradación del PLA y enzimas. Fuente: Tokiwa & Calabia, 2006. ....	4
Ilustración 5. Aplicación común de plásticos biodegradables. Fuente: Grand View Research (GVR). ....	5
Ilustración 6. Almacenamiento de las barritas. ....	7
Ilustración 7. Análisis a realizar con las muestras. ....	8
Ilustración 8. Evolución de Xw de las barritas en función del tiempo y el envase utilizado. ....	10
Ilustración 9. Evolución de la aw de las barritas en función del tiempo y el envase utilizado. ..	10
Ilustración 10. Evolución del módulo de elasticidad (ME) en función del tiempo de almacenamiento y el envase empleado. ....	12
Ilustración 11. Evolución de la fuerza al 20% de compresión en función del tiempo de almacenamiento y el envase empleado. ....	12
Ilustración 12. Correlación entre aw y ME. ....	14
Ilustración 13. Evolución de la acidez oleica en función del tiempo de almacenamiento y el envase empleado. ....	15

### Índice de tablas

Tabla 1. Información nutricional de las barritas de Nesquik usadas. ....	6
Tabla 2. Valores medios, desviación estándar y análisis LSD de los valores de Xw y aw en función del tiempo de almacenamiento y el tipo de envase. ....	11
Tabla 3. Módulo de elasticidad (ME), y fuerza al alcanzar en la deformación del 10, 20 y 30% en el ensayo de compresión. Valor medio, desviación estándar y análisis LSD en función del tiempo de almacenamiento y tipo de envase. ....	13
Tabla 4. Valores medios, desviación estándar y análisis LSD para la acidez oleica en función del tiempo de almacenamiento y tipo de envase. ....	15

# 1. Introducción.

Desde hace décadas ha habido un aumento en la práctica deportiva, tanto popular como semiprofesional en prácticamente todo tipo de deportes. También ha habido una especial tendencia por los deportes de resistencia, y, desde hace pocos años, la ultrarresistencia, (O'MARA, 2020). Por ejemplo, los números de inscritos en pruebas de triatlón de larga distancia, maratones de montaña, rutas cicloturistas y demás similares ha crecido exponencialmente, mientras los tiempos de llegada a meta ha disminuido y la competitividad está en máximos históricos, no solo a nivel profesional, tal y como se muestra en la Ilustración 1, donde se detalla el número de atletas pertenecientes a la federación estadounidense de triatlón entre 1994 y 2014 y su % de crecimiento respecto al año anterior.

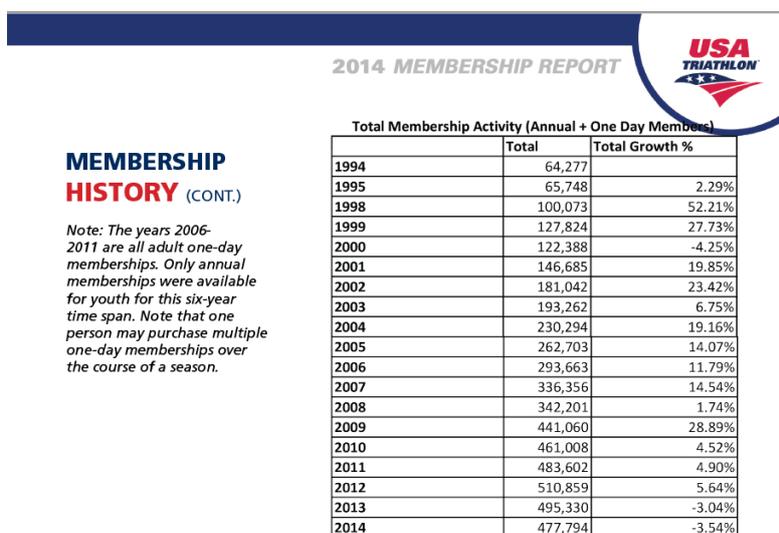


Ilustración 1. Miembros anuales 1994-2014 USA Triathlon. Fuente: USA Triathlon.

La irrupción de la ciencia en el mundo deportivo es casi total, siendo la base para el desarrollo óptimo de la práctica deportiva: aparición de nuevas metodologías de entrenamiento, desarrollos nutricionales adaptados al deporte y al individuo, mediciones metabólicas, avances ingenieriles, etc. (Myrkos, 2022). Es de vital importancia en el deporte de resistencia una correcta nutrición, con una alta ingesta de hidratos de carbono y azúcares simples especialmente (Jeukendrup, 2011), que se obtienen muy frecuentemente de geles y barras con alta concentración de dichos componentes. Estos geles y barras deportivos están diseñados para conseguir una máxima absorción de azúcar en el menor tiempo posible. De igual manera a lo observado con el aumento de deportistas a lo largo del tiempo, el consumo de este tipo de productos para deportistas ha aumentado en los últimos años, como se puede ver en la Ilustración 2, que muestra el incremento en el consumo de alimentos energéticos enfocados a la práctica deportiva y otros relacionados con la misma o similar (GRAND VIEW RESEARCH, s. f.). Además, se estima que hasta un 80% de la población entre 18 y 34 años consume algún tipo de alimento catalogado como “energético” (SWEET PRESS, 2021).

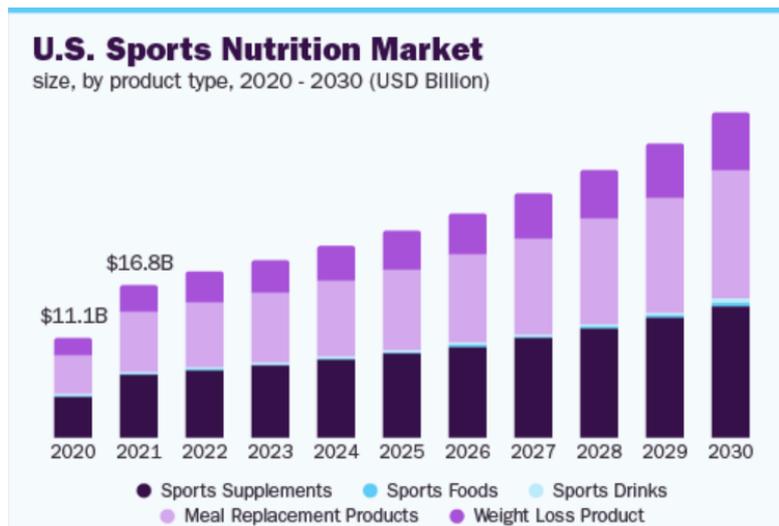


Ilustración 2. Crecimiento y previsión de crecimiento del mercado de nutrición deportiva estadounidense. Fuente: Grand View Research (GVR).

Por otro lado, no es cómodo comer mientras se realiza deporte, tanto por el estrés metabólico que se genera como por las dificultades añadidas de cada deporte. Esto es una de las razones por lo que el envase es de vital importancia, casi al mismo nivel que el producto que almacena. Un envase fácil de utilizar y desechar es clave, a nivel individual por su ahorro de energía y tiempo, y, a nivel empresarial por la preferencia que tendrá el cliente, en este caso, el deportista, respecto al resto de opciones ofertadas por otras marcas. Por desgracia, los picos de los puertos de montaña, zonas populares de entrenamiento y circuitos por donde se realizan competiciones, están llenos de envases de estos geles, barritas, pastillas de sal y demás productos de nutrición deportiva. Los envases utilizados para envasar estos productos actualmente son envases multicapa, entre ellas, el aluminio, para evitar enranciamiento de grasas mediante radiación, y diferentes plásticos poliméricos convencionales derivados del petróleo, por su capacidad termosellable y barrera al agua y gases. Entre estos materiales plásticos, se usan, entre otros, polipropileno (PP), resistente al oxígeno, grasas y termosoldable, y polietileno (PE). El polietileno es el más utilizado por su precio, propiedades barrera al agua, termosoldabilidad y flexibilidad. La resistencia mecánica de ambos polímeros es buena y dependiente del grado de cristalinidad del polímero, aunque se pierde transparencia, que no es importante en estos casos. A pesar de sus buenas propiedades funcionales, este tipo de plásticos se acumulan en nuestros ecosistemas (terrestres y marinos) provocando la contaminación de los suelos y aguas, y llegando a afectar a la salud humana, ya que llegan a nosotros en forma de microplásticos a través de la cadena alimentaria.

Una opción más sostenible es el uso de materiales completamente biodegradables, un mercado de tendencia alcista cada vez más importante con gran variedad de polímeros con posibilidad de aplicación en el mundo de la alimentación.

## 2. Materiales Biodegradables

La Ilustración 3 muestra los diferentes materiales que se pueden encontrar en el mercado para la obtención de plásticos (John & Thomas, 2008). Todos estos son considerados biopolímeros. Un biopolímero debe cumplir dos características, que son ser biodegradable y obtenido de una fuente renovable. Contra creencia popular, no es necesario que sea obtenido de la naturaleza. Por ejemplo, el ácido poliláctico no se encuentra en la naturaleza, pero proviene de una fuente renovable, el ácido láctico.

Existen tres tipos de biopolímeros. Aquellos producidos por microorganismos (Ghosh et al., 2021), polímeros sintetizados mediante reacciones químicas a partir de monómeros obtenidos

de fuentes renovables y polímeros obtenidos directamente de fuentes renovables, normalmente macromoléculas de plantas.

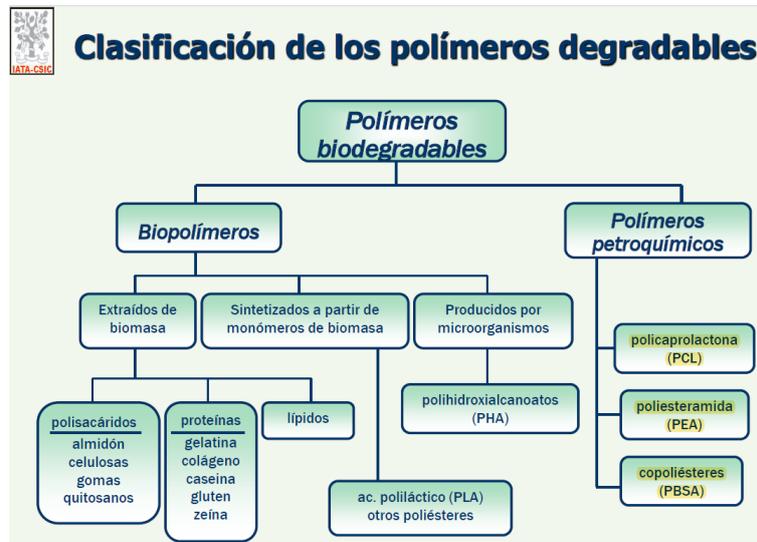


Ilustración 3. Clasificación de los polímeros degradables. Fuente: (John & Thomas, 2008).

Un ejemplo de los producidos por microorganismos son los polihidroxicanoatos (PHA), que son generados por algunos microorganismos en la naturaleza a partir de la fermentación de azúcar y ácidos grasos, que se puede degradar en un plazo de 40 días, aunque dependiendo del tamaño y grosor, y tiene unas propiedades físicas y estructura química similar al polipropileno (PP) y polietileno (PE), y está siendo utilizado en una gran variedad de campos, como la medicina, el embalaje y productos de higiene personal, entre otros (Sapuan et al., 2020).

Por otra parte, encontramos el ácido poliláctico (PLA), sintetizado a partir de un monómero de biomasa, el ácido láctico. El PLA un biopolímero que se forma por polimerización por apertura de anillo del dímero del ácido láctico obtenido por fermentación de biomasa. Para ello, se obtiene un azúcar de una fuente de biomasa, como, por ejemplo, del maíz y la caña de azúcar, se realiza una fermentación láctica para obtener (L-,D-) ácido láctico, seguido de una condensación para la obtención de lactida y una destilación a vacío final obteniendo PLA. La temperatura a la que se realice la condensación genera diferentes subproductos (Singhvi et al., 2019). El PLA es un poliéster con características muy similares al PET, adecuado para temperaturas bajas y medias por su termolabilidad. Es compostable y degradable en un rango de 60 a 180 días (Kalita et al., 2021; Hosni et al., 2019). Actualmente, ya se encuentra en el mercado en forma de botellas de agua, envases para yogures, bandejas de plástico o bolsas de plástico.

Es cierto que la biodegradabilidad del PLA depende de las condiciones en las que se haga. Requiere condiciones industriales raramente encontradas en la naturaleza. Para su degradación, se requieren temperaturas de 50°C y el tiempo mencionado anteriormente (Hosni et al., 2019), aunque también es necesaria la presencia de microorganismos (O'CONNELL, 2021).

También existe la degradación enzimática, como se ve en la Ilustración 4, se explica de forma visual la degradación enzimática del PLA, siendo únicamente degradable el L-PLA. Dichas enzimas provienen de bacterias.

Cabe destacar que, a mayor cristalinidad del PLA, más difícil es su degradación, además de haber muchos otros factores influyentes, como la temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, condiciones de superficie, como la hidrofobicidad y área, entre otras (Tokiwa & Calabia, 2006).

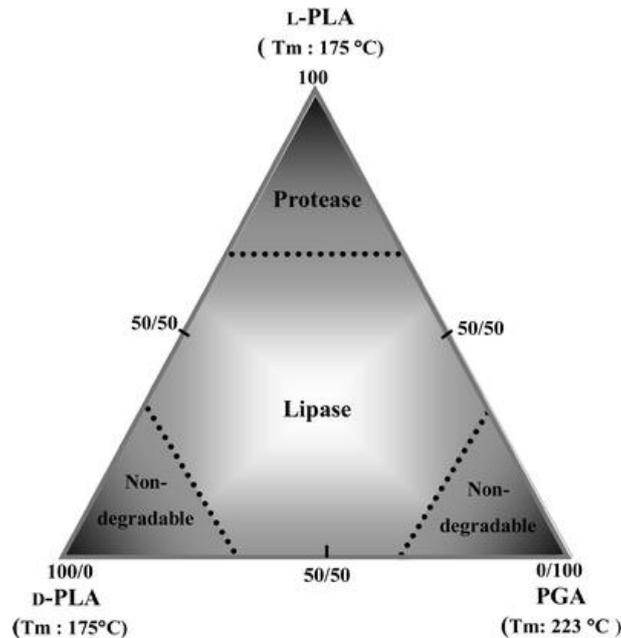


Ilustración 4. Relación entre la degradación del PLA y enzimas. Fuente: Tokiwa & Calabia, 2006.

Por último, tenemos los biopolímeros obtenidos directamente de fuentes naturales, como es el almidón, un polisacárido de reserva vegetal, formado por dos polisacáridos, la amilosa y la amilopectina, unidos por enlaces de glucosa  $\alpha$  (1-4). El almidón se usa para la formación de films biodegradables debido a su facilidad de formación de films, abundancia, biodegradabilidad y bajo coste.

La mayoría de almidones son semicristalinos, con una cristalinidad del 20 al 45%, debida a las cadenas cortas de amilopectina (Abral et al., 2019; Sapuan et al., 2020). Esta variabilidad se debe a que, según la fuente de donde se extraiga el almidón, la relación entre amilosa y amilopectina será diferente.

Es cierto que tiene como aspectos negativos sus pobres propiedades mecánicas y barrera al vapor de agua y baja hidrofobicidad (Yang et al., 2023), aunque su permeabilidad al oxígeno es baja (Carosio et al., 2014) y por tanto es muy interesante en productos muy sensibles a la oxidación. Es un material termoplástico cuando se usa con plastificantes como el glicerol, es decir, el material puede fundir sin alcanzar su temperatura de degradación térmica, con lo que puede ser usado en procesos convencionales de obtención de films por termocompresión.

El uso de estos materiales está en aumento desde hace años, y se espera que siga creciendo. Se estima que, en 2021, el mercado de materiales plásticos biodegradables tenía un tamaño de 4.345 millones de dólares, y que, si cumple la previsión, para 2030 aumentará hasta los 12.915 millones de dólares, siendo esto un crecimiento anual medio del 13,1%. Este crecimiento es debido a la demanda del consumidor de nuevos materiales menos contaminantes y una mayor preocupación con el medio ambiente, que se ve reflejado en las políticas de diversos países aplicando restricciones y regulaciones a los plásticos tradicionales (ACUMEN RESEARCH AND CONSULTING, 2023). Dicho análisis tiene en cuenta, entre otros, el ácido poliláctico y plásticos a partir de almidón.

Otros estudios muestran, como se ve en la Ilustración 5, el uso aplicado a dichos materiales. Por otra parte, se menciona también que es un mercado predominantemente europeo, con menor impacto fuera del continente, pero con una previsión de crecimiento interesante en América del Sur y el sudeste asiático, aunque en otros se apunta que es Asia el continente dominante seguido de Europa y Norteamérica (EUBIO ADMIN, 2022).

## Global Biodegradable Plastics Market

Share, by Application, 2022 (%)

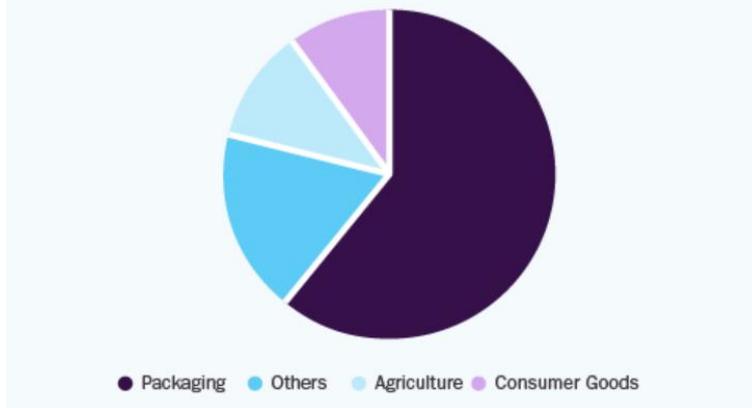


Ilustración 5. Aplicación común de plásticos biodegradables. Fuente: Grand View Research (GVR).

Es un mercado relativamente nuevo, por lo que no se encuentran muchos datos acerca del mercado de estos bioplásticos hasta hacer relativamente poco tiempo. Se estima que en 2.015 era de 2.000 millones de dólares y que era el PLA el mayor plástico biodegradable en términos de volumen económico, representando el 45% del total de todos ellos (BIOPLASTICS MAGAZINE, 2015).

En 2.018 el valor de mercado de los bioplásticos de almidón a nivel mundial era de 1.278 millones de dólares, siendo algo más de la mitad del tamaño aportada por Europa y casi un 40% repartido equitativamente entre Norteamérica y Asia. El porcentaje entre continentes no varía, al menos hasta 2.020, y tampoco se prevé que lo haga. Entre 2.018 y 2.020 el valor del mercado se mantiene constante. En 2.019 y 2.020 fue de 1.241 y 1.268 millones de dólares, respectivamente, pero, como se ha mencionado antes, la previsión es de gran crecimiento (STATISTA, 2023).

El objetivo de este trabajo es estudiar el potencial uso de plásticos biodegradables en el envasado de barritas energéticas para deportistas. Para ello, las barritas energéticas se envasaron en films hechos a base de almidón termoplástico (TPS) y también usando, ácido poliláctico (PLA), dos de los polímeros biodegradables más usados comercialmente a una temperatura de 30°C y 53% de humedad relativa. A lo largo del tiempo (hasta 3 meses), se analizó el contenido en humedad, actividad de agua y las propiedades mecánicas de las barritas, acidez oleica e índice de peróxidos, propiedades claramente relacionadas con la aceptabilidad del producto, para determinar si estos biopolímeros son de utilidad para almacenar estos productos.

Los nuevos materiales de envasado son bioplásticos biodegradables, es decir proceden de recursos renovables y se descomponen en biomasa, CO<sub>2</sub> y agua en condiciones de compostaje (58°C y condiciones aeróbicas).

Este trabajo final de grado se alinea con varios objetivos de Desarrollo Sostenibles (ODS), al crear un envase biodegradable cumpliendo con la producción y consumo responsable (ODS 12), siendo sostenible y respetuoso con el medio ambiente y velar por los diferentes ecosistemas (ODS14, ODS15). Además de ahorrar la carga y preocupación al deportista, a la vez que elimina la contaminación ambiental que genera.

### 3. Materiales.

Los materiales empleados para la fabricación de los films fueron el ácido poliláctico amorfo (PLA) y el almidón de maíz, suministrados por la empresa Roquette Laisa SA, Benifaió, Spain y

Natureworks, y como plastificantes, el glicerol y el PEG-1000, comprados a Panreac Química SLU, Castellar del Vallès, Barcelona, Spain.

Las barritas empleadas son barritas de chocolate y cereales de la marca Nesquik, que fueron compradas en un supermercado local. Su peso aproximado fue de 25 gramos, con la información nutricional mostrada en la Tabla 1 por 100g de producto.

Tabla 1. Información nutricional de las barritas de Nesquik usadas.

Información nutricional	por 100g prod.
Valor energético	404kcal
Grasas	13,2g
De las cuales saturadas	5,9g
Hidratos de carbono	63,3g
De los cuales azúcares	22,3g
Fibra alimentaria	6,0g
Proteínas	7,2g
Sal	0,44g

Cumplen de manera aceptable las características que debe poseer una barrita energética enfocada a la nutrición deportiva, ya que poseen una gran cantidad de hidratos de carbono y una cantidad considerable de azúcares simples que permiten una rápida absorción para su uso rápido en competición. Además, también se escogieron por poseer grasa, que no sería lo adecuado a nivel deportivo, pero su presencia permite analizar mejor la función de los envases en estos productos.

## 4. Metodología.

### 4.1. Obtención de films de PLA.

Para la obtención de films de PLA se realizó un secado del ácido poliláctico (PLA) durante 24h y 60°C en estufa a vacío. Posteriormente, se realizó una mezcla del PLA seco con plastificante PEG 1000, añadiendo 0,1g de dicho plastificante por cada gramo de PLA (90% peso PLA) en un mezclador interno (HAAKETM PolyLabTM QC, Thermo Fisher Scientific, Karlsruhe, Germany) con las condiciones de trabajo 50 rpm, 150°C durante 8 minutos. Una vez obtenida la mezcla, los pellets obtenidos se trituraron en una Thermomix con Nitrógeno líquido para facilitar este proceso.

Para la formación de films, se pesaron 3g de los pellets triturados y se dispusieron entre láminas de teflón para facilitar despegarlas tras el prensado en la prensa hidráulica (Model LP20, Labtech Engineering, Thailand), mediante la aplicación de una compresión consistente en 3 ciclos; primero, precalentamiento a 160°C durante 3 minutos seguido de compresión a la misma temperatura, 150bar durante 3 minutos y finalizando con un enfriamiento de 3 minutos.

### 4.2. Obtención de films de almidón.

Para la obtención de films de almidón, primeramente, se pre-acondicionó el almidón durante 7 días en atmósfera modificada a 25°C y 53% HR utilizando una sal sobresaturada de nitrato magnésico ( $Mg(NO_3)_2$ ). Posteriormente, se mezcló con glicerol al 30% (g/ 100 peso de almidón) en el mezclador interno (HAAKETM PolyLabTM QC, Thermo Fisher Scientific, Karlsruhe, Germany) con las condiciones de trabajo de 50 rpm, 130°C durante 10 minutos. Una vez

obtenida la mezcla, los pellets obtenidos se trituraron en una Thermomix con Nitrógeno líquido para facilitar este proceso.

Una vez obtenidos los pellets, se equilibraron durante 8 días en atmósfera a 25°C y 53% HR ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ) y 5 gramos de pellets acondicionados para cada film se dispusieron entre placas de teflón y se obtuvieron los films mediante compresión en una prensa de platos calientes (Model LP20, Labtech Engineering, Thailand) usando 3 ciclos; primero un precalentamiento a 160°C durante 3 minutos, seguido de la compresión a 30 bares y 160°C durante 2 minutos con un aumento a 130 bares durante 6 minutos y un enfriamiento final a 80°C.

Para finalizar, los films se dejaron en desecador durante 4 días a 25°C en P2O5 con el objetivo de facilitar el proceso de termosellado.

### 4.3. Envasado de las muestras y estudio de su vida útil acelerada.

Una parte de los films obtenidos se termosellaron en una termoselladora (SAECO Vacio Press Elite, Barcelona, Spain) para formar films de 16cm de diámetro y un área de 0,02m<sup>2</sup> que, al termosellar, se convertían en semicírculos con un radio de 8cm. En cada envase se colocaron alrededor de 20 gramos de muestras y estas muestras envasadas se colocaron en una cámara con control de temperatura y humedad relativa (Radiber, EC-1400-HR, Barcelona, España) a 30°C y 53%HR. Además, las muestras fueron expuestas a luz fluorescente mediante el dos lámparas con una intensidad de 1000-1500 lux (medidas con un luxómetro digital, modelo RS Pro ILM1332A, RS Components, Madrid, Spain) para inducir procesos oxidativos de forma acelerada. En total, se almacenaron 48 barritas: sin envasar (control 0), en el envase original en el que se comercializan (control 1), en el envase de almidón y en el envase de PLA para realizar los diferentes análisis a diferentes tiempos, tal y como muestra la Ilustración 6.

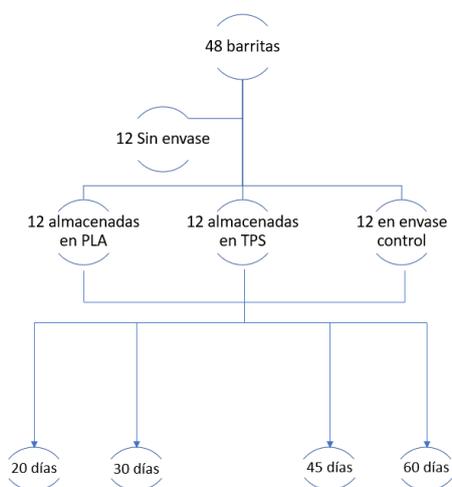


Ilustración 6. Almacenamiento de las barritas.

## 5. Análisis fisicoquímicos.

Para evaluar la calidad de las muestras en este estudio de vida acelerado, se realizaron los análisis que se comentan a continuación en la Ilustración 7:

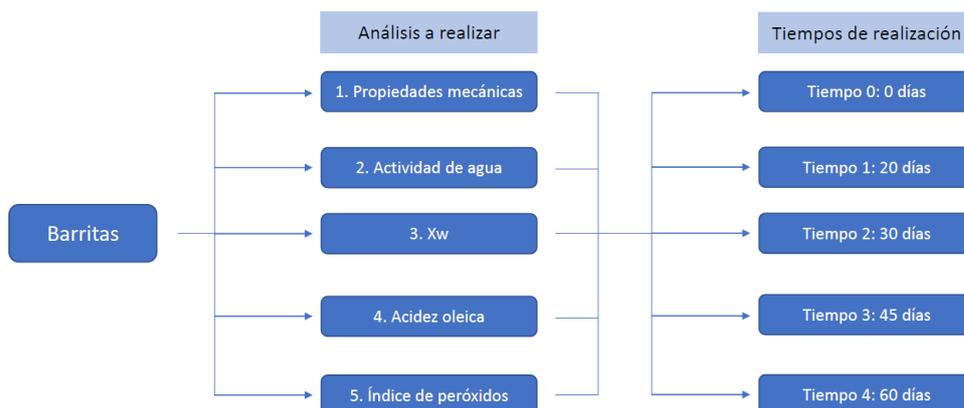


Ilustración 7. Análisis a realizar con las muestras.

### 5.1. Propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas de las barritas energéticas se analizaron mediante un ensayo de compresión con una prensa de ensayos mecánicos (Stable Micro Systems, TXA Texture Analyzer, Godalming, UK) usando una sonda cilíndrica plana de 75 mm de diámetro. Para ello, se usó una velocidad de compresión de 1mm/sec y se registró la fuerza necesaria hasta alcanzar una deformación de la muestra del 50%. A partir de las curvas de Fuerza-distancia, se calculó la fuerza alcanzada a diferentes deformaciones y el módulo de elasticidad (ME). De cada muestra se realizaron 8-10 repeticiones.

### 5.2. Actividad de agua.

Para analizar la actividad de agua se utilizó un equipo de medición de actividad de agua (AquaLab 4TE, Cervera, España). Se depositó en recipientes específicos del equipo una pequeña cantidad de muestra disgregada y se procedió a hacer una lectura automática a temperatura ambiente (25°C). Las mediciones se realizaron por triplicado.

### 5.3. Índice de acidez oleica.

La extracción de grasas se realizó con éter de petróleo. Para ello, se trituró unos 30 gramos de muestra (una barrita entera) y se mezcló con éter de petróleo (ratio 1:10) para cubrir la muestra, y se puso en agitación 1h. Una vez agitado, la muestra se filtró y se dejó evaporar el éter en campana hasta no percibir olor residual. Como la finalidad de la extracción no fue determinar la cantidad total de grasa, simplemente obtener la suficiente para analizar la acidez oleica e índice de peróxidos, no se realizó una extracción completa en Soxhlet, ya que llevaría más tiempo (8h) y no aportaría ningún beneficio al estudio.

Para la determinación de la acidez oleica, se siguió la norma UNE-EN ISO 660:2010. Para ello, se pesó sobre 1g de grasa y se realizó una titulación con una base fuerte (KOH 0,1N base etanólica) usando como indicador fenolftaleína, que vira cuando el pH=8,2. El resultado obtenido se expresó en gramos de ácido oleico/100 g de grasa. Las mediciones se realizaron por triplicado.

### 5.4. Índice de peróxidos:

Para calcular el índice de peróxidos se usó también la grasa extraída para el análisis anterior de acidez oleica.

Se prepararon 50 ml de una disolución ácido acético glacial:1-decanol, formada en un 60% por el ácido acético glacial y el restante 40% por el 1-decanol y 10 ml de una disolución de KI sobresaturada con la relación KI:agua destilada en proporción 1,3:1. Por último, se preparó una disolución de tiosulfato sódico ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 0,01M que será usada como valorante.

Para la valoración del blanco se vierten 200 $\mu\text{L}$  de KI saturada en 10mL de la disolución acético:decanol. Se deja reaccionar 1 minuto en oscuridad y se añaden 50mL de agua destilada y se procede a valorar. Para la preparación de las muestras, se realizó el mismo procedimiento, pero antes de introducir en oscuridad y dejar reaccionar, se añadió 1g de grasa.

La titulación se realizó usando un valorador automático (Titrand, Metrohm, Herisau, Suiza) midiendo el voltaje con un electrodo específico para este análisis (Electrodo de anillo iPt combinado, Herisau, Suiza). Los resultados se expresaron en miliequivalentes de  $\text{O}_2$ /kg muestra. Las mediciones se realizaron por triplicado.

### 5.5. Análisis estadísticos:

Los datos fueron analizados mediante ANOVA (análisis de varianza) empleando el software informático Statgraphics Centurion XVI. Para discernir entre las medias se utilizó el test de mínimas diferencias significativas de Fisher (LSD) con un nivel de significación del 95%.

## 6. Resultados.

### 6.1. Contenido en humedad y actividad de agua.

La Ilustración 8 e Ilustración 9 muestran la evolución de los datos de humedad y actividad de agua en función del tiempo de almacenamiento para las diferentes muestras.

El análisis estadístico realizado dio como significativos los dos factores (muestra y tiempo) en las variables estudiadas ( $X_w$ , y  $a_w$ ) y en caso de la actividad de agua, la interacción doble. En ambos casos, el factor tiempo tuvo mayor peso estadístico.

Los valores iniciales de humedad y actividad de agua de las muestras fueron de  $4,71 \pm 0,16\%$  y  $a_w=0.397 \pm 0,006$ , valores típicos de productos con bajo contenido en agua. Como era esperable, en la muestra con el envase original (Control 1) no se observó una variación significativa ( $p>0.05$ ) en el contenido de humedad (Ilustración 8) durante los 60 días de almacenamiento, ya que el envase original con aluminio es muy impermeable al agua. En el resto de envases, el aumento en el contenido en humedad fue significativo ( $p<0.05$ ) a partir de los 20 días de almacenamiento, aumentando un alrededor de un 76% al cabo de 45 días. No se encontraron diferencias significativas entre las muestras envasadas con almidón o PLA. Esto pone de manifiesto la pobre barrera al vapor de agua de estos envases.

En cuanto a la actividad de agua (Ilustración 9), vemos que todos los envases aumentan su valor de  $a_w$ , aunque Control 1 lo hace en mucha menor medida. El aumento de la actividad de agua es debido a la ganancia de humedad de los envases durante el tiempo de almacenamiento, viendo como a los 30 días hay un aumento más notable que a los 20 para todos los envases excepto el envasado original. Dicho aumento es del 25% en caso del almidón (entre 0 y 30 días), y la evolución es muy similar para el control sin envasar y el PLA.

Como se muestra en la Tabla 2, el análisis estadístico desvela que se encuentran diferencias significativas entre el envase Control 1 (original) y el resto, así como una diferencia significativa a partir de los 20 días, es decir, el producto sufre un cambio importante de humedad a los 20 días.

El almidón se caracteriza por tener una alta permeabilidad al vapor de agua (Cano *et al.*, 2014) lo que restringe su aplicación a alimentos sensibles a la humedad. En cambio, el PLA es mejor barrera que el almidón, pero en este caso, el uso del plastificante (PEG-1000) y de la alta temperatura de almacenamiento (30°C), muy cerca de la Tg del polímero, (Tg= 36°C, Muller, 2017), ha hecho seguramente, empeorar de forma marcada sus propiedades barrera al vapor de agua.

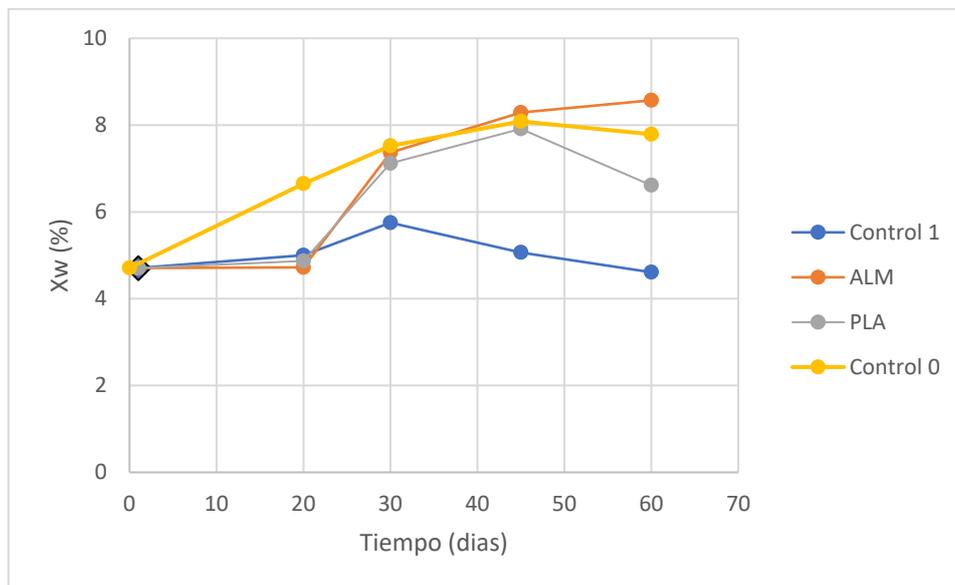


Ilustración 8. Evolución de  $X_w$  de las barras en función del tiempo y el envase utilizado.

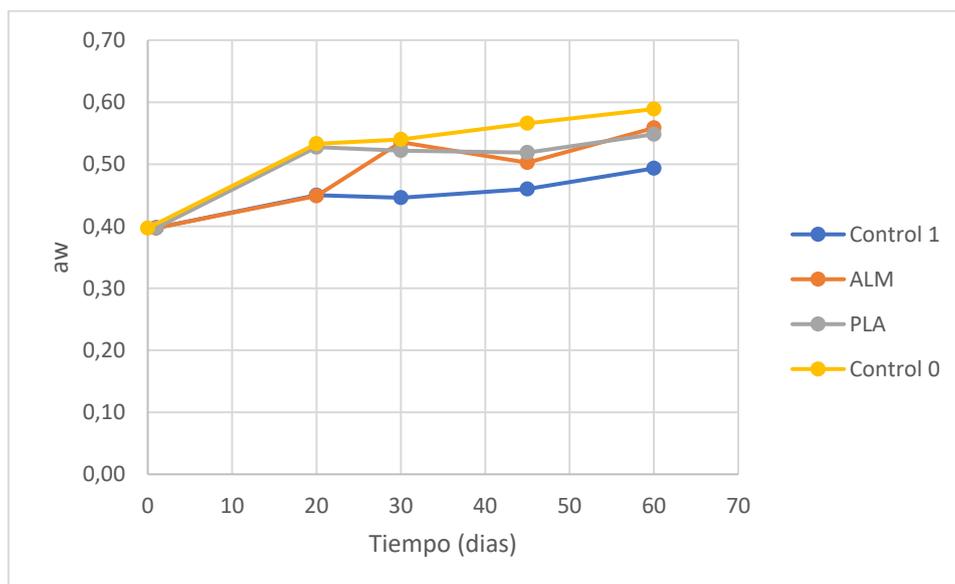


Ilustración 9. Evolución de la  $a_w$  de las barras en función del tiempo y el envase utilizado.

Tabla 2. Valores medios, desviación estándar y análisis LSD de los valores de Xw y aw en función del tiempo de almacenamiento y el tipo de envase.

<b>Muestra Control 0 (sin)</b>		
<b>Tiempo (días)</b>	<b>Xw</b>	<b>Aw</b>
0	4,7±0,5 <sup>a</sup>	0,397±0,006 <sup>a</sup>
20	6,65±0,15 <sup>b2</sup>	0,533±0,004 <sup>b2</sup>
30	7,5±0,3 <sup>bc2</sup>	0,540±0,008 <sup>c3</sup>
45	8,09±1,05 <sup>c2</sup>	0,566±0,005 <sup>c3</sup>
60	7,7±1,4 <sup>b12</sup>	0,589±0,005 <sup>d3</sup>
<b>Muestra Control 1 (original)</b>		
<b>Tiempo (días)</b>	<b>Xw</b>	<b>Aw</b>
0	4,7±0,5 <sup>a</sup>	0,397±0,006 <sup>a</sup>
20	5,03±0,19 <sup>a1</sup>	0,41±0,05 <sup>b1</sup>
30	5,750±0,002 <sup>a1</sup>	0,44±0,01 <sup>c1</sup>
45	5,06±1,05 <sup>a1</sup>	0,460±0,003 <sup>c1</sup>
60	4,61±0,18 <sup>a1</sup>	0,493±0,009 <sup>d1</sup>
<b>Muestra B<sub>PLA</sub></b>		
<b>Tiempo (días)</b>	<b>Xw</b>	<b>Aw</b>
0	4,7±0,5 <sup>a</sup>	0,397±0,006 <sup>a</sup>
20	4,87±0,13 <sup>a1</sup>	0,53±0,03 <sup>b12</sup>
30	7,1±0,3 <sup>b2</sup>	0,522±0,003 <sup>c2</sup>
45	7,91±0,15 <sup>b2</sup>	0,52±0,02 <sup>c2</sup>
60	6,6±1,2 <sup>b12</sup>	0,548±0,003 <sup>d2</sup>
<b>Muestra B<sub>TPS</sub></b>		
<b>Tiempo (días)</b>	<b>Xw</b>	<b>Aw</b>
0	4,7±0,5 <sup>a</sup>	0,397±0,006 <sup>a</sup>
20	4,72±0,12 <sup>a1</sup>	0,449±0,007 <sup>b12</sup>
30	7,4±0,7 <sup>ab2</sup>	0,536±0,006 <sup>c3</sup>
45	8,3±1,2 <sup>b2</sup>	0,503±0,003 <sup>c2</sup>
60	9±4 <sup>b2</sup>	0,559±0,007 <sup>d2</sup>

a,b,c...superíndices diferentes indican diferencias significativas al 95% para una misma formulación a lo largo del tiempo  
1,2,3...superíndices diferentes indican diferencias significativas al 95% para un mismo tiempo entre muestras

## 6.2. Propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas en este tipo de productos son fundamentales. Están directamente relacionadas con la percepción de calidad que tiene el consumidor, que busca un producto crujiente.

En la Tabla 3 se pueden observar los valores de los parámetros mecánicos (módulo de elasticidad y fuerza obtenidos del ensayo de flexión a diferentes deformaciones del material). A modo de ejemplo, en la Ilustración 10 e Ilustración 11 se muestra la evolución del módulo de elasticidad y la fuerza para una deformación del 20% del material a lo largo del tiempo, ya que para el resto de deformaciones se obtuvo un comportamiento similar.

El análisis estadístico realizado dio como significativos los dos factores (muestra y tiempo) en todas las variables estudiadas (ME, y F) y en algunos casos, la interacción doble. El factor tiempo tuvo mayor peso estadístico en el módulo de elasticidad y la fuerza al 10% de deformación, mientras que el tipo de envase tuvo más peso en los parámetros de fuerza al 20% y 30% de deformación.

Como se puede observar, los parámetros mecánicos estudiados de todas las muestras disminuyeron de forma significativa ( $p < 0.05$ ) a lo largo del tiempo de almacenamiento en las condiciones ensayadas. Por ejemplo, muestra Control 0 tuvo un descenso en el ME y la F20% del

94% y 95% respectivamente al cabo de los 30 días. En las muestras envasadas con PLA y TPS, estos valores fueron similares.

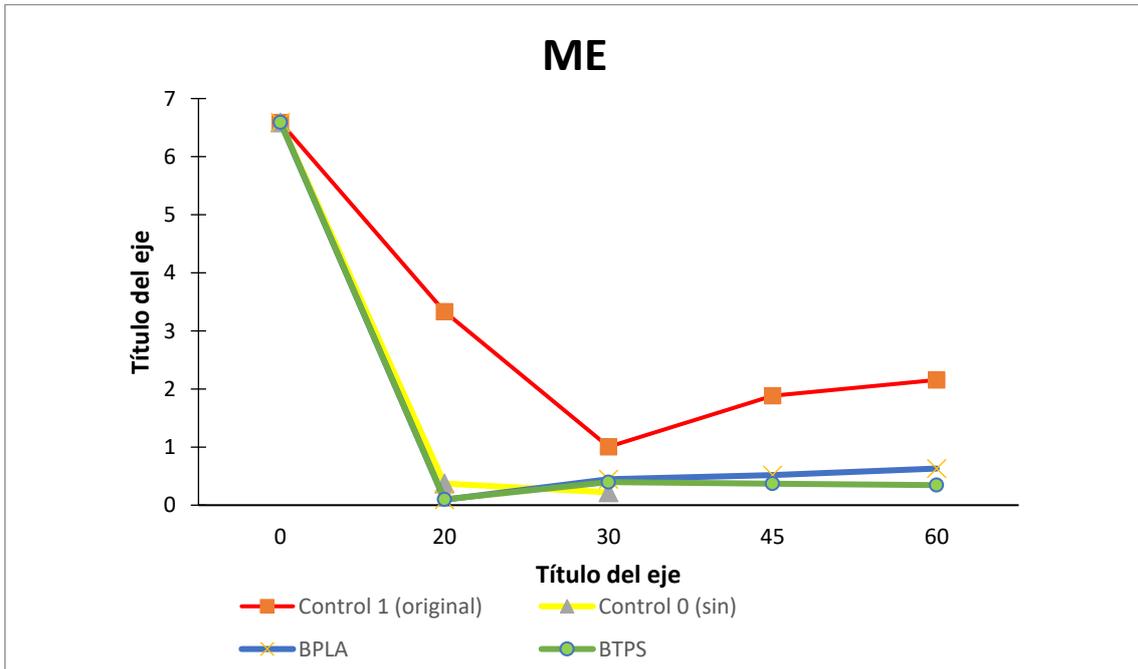


Ilustración 10. Evolución del módulo de elasticidad (ME) en función del tiempo de almacenamiento y el envase empleado.

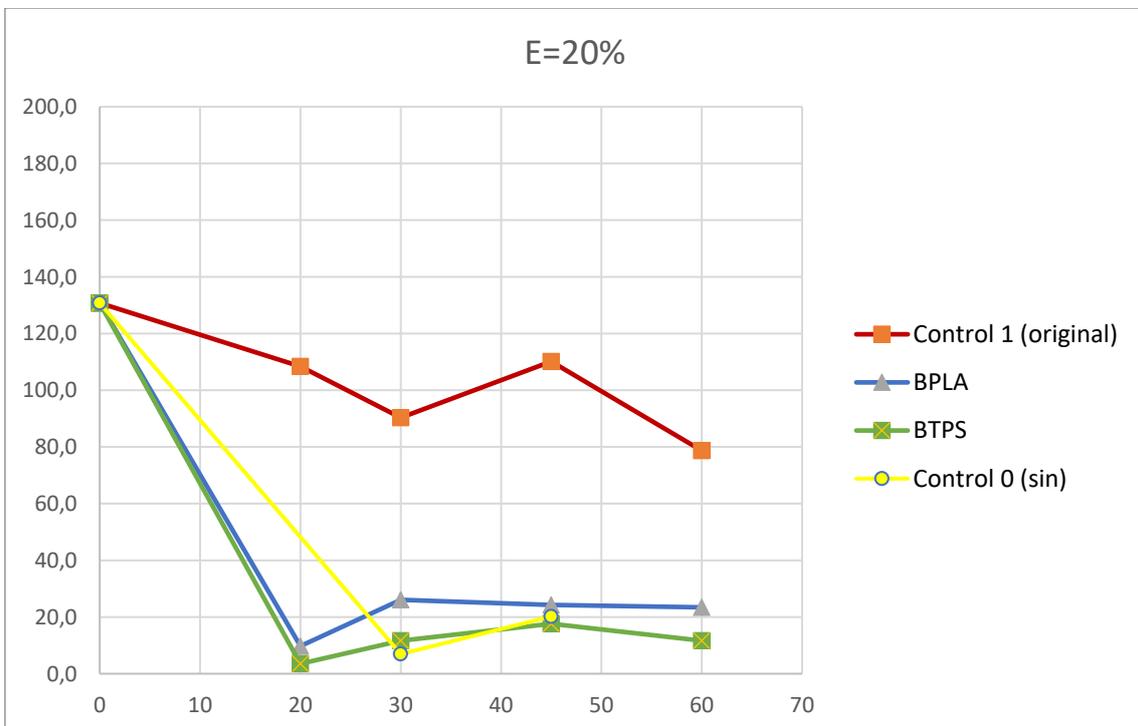


Ilustración 11. Evolución de la fuerza al 20% de compresión en función del tiempo de almacenamiento y el envase empleado.

Sin embargo, en el Control 1 (envasado original), este descenso fue menos marcado y más gradual que en el resto (descenso del 85% en ME y solo del 30% en la F20% tras 30 días). Esto pone de manifiesto la importancia de la temperatura de almacenamiento sobre las propiedades mecánicas, ya que las muestras control 1 no variaron su humedad y, por tanto, no justifica el cambio observado en su comportamiento mecánico. Seguramente, la Tg de este producto, que determina su carácter crujiente, debe estar por debajo de la temperatura de almacenamiento usada (30°C), y, por tanto, al estar en estado amorfo ha provocado un empeoramiento de sus propiedades mecánicas (menor carácter de sólido rígido).

Entre las muestras Control 0 (sin envase) y las envasadas en TPS y PLA, en general, no existieron diferencias significativas ( $p < 0.05$ ) en los parámetros mecánicos estudiados. Como la actividad de agua y humedad afectan a las propiedades mecánicas, los resultados son esperables, ya que estas muestras han visto mermada su propiedad barrera al vapor de agua, como se explicaba anteriormente en 6.1.

Respecto al tiempo, se encontraron diferencias significativas entre el tiempo 0 y los primeros 20 días de almacenamiento ( $p < 0.05$ ). A partir de este tiempo, en general, los valores de los parámetros mecánicos no variaron de forma marcada. Seguramente el almacenamiento a 30°C y 53%HR tenga relación con una rápida pérdida de las propiedades mecánicas propiciada por la absorción de agua.

Tabla 3. Módulo de elasticidad (ME), y fuerza al alcanzar en la deformación del 10, 20 y 30% en el ensayo de compresión. Valor medio, desviación estándar y análisis LSD en función del tiempo de almacenamiento y tipo de envase.

<b>Muestra Control 0 (sin)</b>				
<b>Tiempo (días)</b>	<b>ME (N)</b>	<b>F (N) E=10%</b>	<b>F (N) E=20%</b>	<b>F(N) E=30%</b>
0	6,6±1,9 <sup>a</sup>	71±12 <sup>a</sup>	131±28 <sup>a</sup>	181±39 <sup>a</sup>
30	0,4±0,4 <sup>b2</sup>	3±2 <sup>b2</sup>	7±4 <sup>b2</sup>	16±9 <sup>bc2</sup>
45	0,2±0,2 <sup>b2</sup>	5±1 <sup>b2</sup>	20±6 <sup>b2</sup>	42±9 <sup>b2</sup>
<b>Muestra Control 1 (original)</b>				
<b>Tiempo (días)</b>	<b>ME (N)</b>	<b>F (N) E=10%</b>	<b>F (N) E=20%</b>	<b>F(N) E=30%</b>
0	6,6±1,9 <sup>a</sup>	71±12 <sup>a</sup>	131±28 <sup>a</sup>	181±39 <sup>a</sup>
20	3,3±1,5 <sup>b1</sup>	42±19 <sup>b1</sup>	108±29 <sup>ab1</sup>	164±31 <sup>a1</sup>
30	1,0±0,5 <sup>c1</sup>	21±7 <sup>c1</sup>	90±33 <sup>b1</sup>	156±36 <sup>a1</sup>
45	1,9±1,5 <sup>bc1</sup>	32±12 <sup>bc1</sup>	110±22 <sup>ab1</sup>	186±40 <sup>a1</sup>
60	2,2±1,2 <sup>bc1</sup>	29±11 <sup>bc1</sup>	79±26 <sup>b1</sup>	114±36 <sup>b1</sup>
<b>Muestra B<sub>PLA</sub></b>				
<b>Tiempo (días)</b>	<b>ME (N)</b>	<b>F (N) E=10%</b>	<b>F (N) E=20%</b>	<b>F(N) E=30%</b>
0	6,6±1,9 <sup>a</sup>	71±12 <sup>a</sup>	131±28 <sup>a</sup>	181±39 <sup>a</sup>
20	0,09±0,05 <sup>b2</sup>	3,1±1,9 <sup>c12</sup>	10±6 <sup>b2</sup>	26±5 <sup>b2</sup>
30	0,45±0,09 <sup>b2</sup>	7,1±1,4 <sup>bc2</sup>	26±7 <sup>b2</sup>	48±15 <sup>b2</sup>
45	0,5±0,2 <sup>b2</sup>	6±2 <sup>bc2</sup>	24±16 <sup>b2</sup>	42±28 <sup>b2</sup>
60	0,6±0,3 <sup>b2</sup>	9±5 <sup>b2</sup>	23±12 <sup>b2</sup>	44±22 <sup>b2</sup>
<b>Muestra B<sub>TPS</sub></b>				
<b>Tiempo (días)</b>	<b>ME (N)</b>	<b>F (N) E=10%</b>	<b>F (N) E=20%</b>	<b>F(N) E=30%</b>
0	6,6±1,9 <sup>a</sup>	71±12 <sup>a</sup>	131±28 <sup>a</sup>	181±39 <sup>a</sup>
20	0,10±0,02 <sup>b2</sup>	1,2±0,4 <sup>b2</sup>	4±2 <sup>b2</sup>	10±5 <sup>b3</sup>
30	0,40±0,17 <sup>b2</sup>	4±2 <sup>b2</sup>	12±4 <sup>b2</sup>	25±9 <sup>b2</sup>
45	0,4±0,3 <sup>b2</sup>	6±3 <sup>b2</sup>	17±8 <sup>b2</sup>	38±21 <sup>b2</sup>
60	0,3±0,2 <sup>b2</sup>	4±2 <sup>b2</sup>	12±5 <sup>b2</sup>	14±6 <sup>b3</sup>

a,b,c...superíndices diferentes indican diferencias significativas al 95% para una misma formulación a diferentes tiempos  
1,2,3...superíndices diferentes indican diferencias significativas al 95% para un mismo tiempo entre muestras

Por otro lado, se estudió la correlación entre la actividad de agua y las propiedades mecánicas, (módulo de elasticidad y la fuerza a las diferentes deformaciones). El análisis estadístico mostró que existe una relación significativa ( $p < 0.05$ ) moderadamente fuerte entre el ME y la  $a_w$ , tal y como se muestra en la Ilustración 12 a modo de ejemplo. De igual forma, se obtuvo correlaciones significativas ( $p < 0.05$ ) entre la fuerza a las diferentes deformaciones y la  $a_w$ , con un valor de correlación de 0,583, 0,687 y 0,685 para las deformaciones del 10%, 20% y 30%, respectivamente. Correlaciones similares han sido encontradas en trabajos parecidos (Jakubczyk, 2008). Dicho efecto se debe al efecto plastificante del agua en el producto, que facilita la deformación de las cadenas poliméricas, resultando en una menor presión necesaria para deformar el producto (Lewicki, 2004).

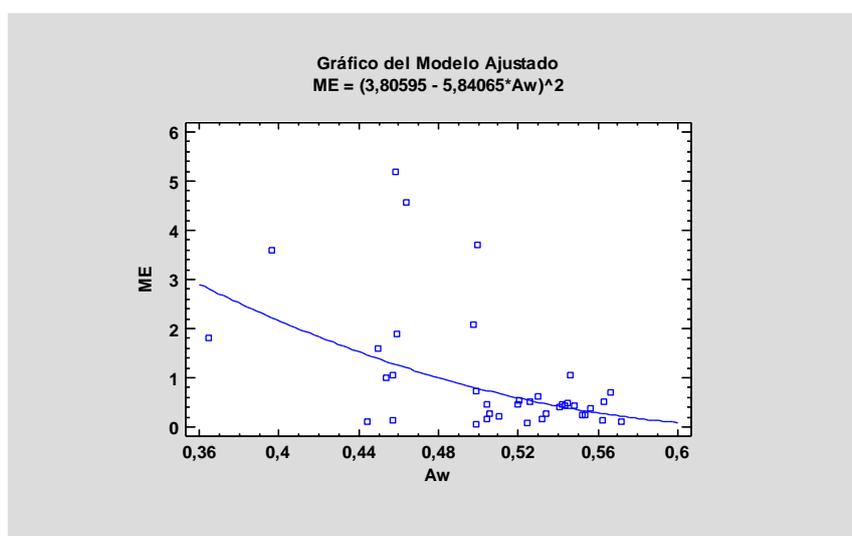


Ilustración 12. Correlación entre  $a_w$  y ME.

### 6.3. Índice de acidez oleica e Índice de peróxidos.

La acidez oleica es un parámetro ampliamente utilizado para el estudio de la calidad de las grasas, que cuantifica la cantidad de ácidos grasos libres presentes en la muestra (expresados como ácido oleico) como consecuencia, de la degradación y/o hidrólisis de los triglicéridos, dando lugar al enranciamiento hidrolítico de la grasa. Este índice determina una calidad mayor de producto cuanto menor sea la acidez oleica, que puede aumentar por varios factores, como por acción enzimática, bacteriana o química (García Martínez, 2014). De igual forma, el índice de peróxidos mide el grado inicial de rancidez oxidativa o enranciamiento oxidativo, donde se producen diversos peróxidos que modifican las propiedades sensoriales de la grasa debido a la presencia de grasas insaturadas. La oxidación viene provocada principalmente por el efecto del oxígeno y la presencia de luz, pero también se acelera por el calor, humedad, otros ácidos grasos libres y ciertos catalizadores inorgánicos como las sales de hierro y cobre. En este caso, se potenció la oxidación de la grasa mediante el uso de luz UV para ver el efecto en el estudio de vida útil acelerada.

Los valores del índice de acidez oleica y de peróxidos de la grasa extraída de las muestras envasadas se muestran en Ilustración 13 y Tabla 4 de nuevo, el análisis estadístico reveló que tanto el factor tiempo como el envase fueron estadísticamente significativos. Además, en el índice de acidez, la interacción doble también fue significativa.

Respecto al índice de acidez, en la muestra Control 1, donde no hubo variación en el índice de acidez de las muestras a lo largo del almacenamiento ( $p>0.05$ ), con un valor promedio de 0.14 g ácido oleico/100 g de grasa. En las muestras envasadas en PLA, el índice de acidez no varió hasta los 30 días de almacenamiento, para luego aumentar significativamente hasta valores de 0,5%. En el resto de las muestras (Control 0 y las envasadas en TPS), sufrieron un incremento ( $p<0.05$ ) en el índice de acidez desde el inicio del almacenamiento.

Según el Codex Alimentarius (1999), el valor de acidez oleica para aceites refinados no debe superar los 0,6ml KOH/g aceite, en caso contrario, se considerará que es un aceite enranciado y se comienza a notar sabor desagradable, lo que equivalen a un valor de 1,695g ácido oleico/100g grasa. Por lo tanto, aunque en las muestras envasadas en PLA aumento el índice de acidez, no alcanzo en ningún momento el valor establecido para una de las grasas mas restrictivas como es el aceite de oliva.

Tabla 4. Valores medios, desviación estándar y análisis LSD para la acidez oleica en función del tiempo de almacenamiento y tipo de envase.

Acidez oleica (g ácido oleico/100 g grasa)				
Tiempo (días)	Control 0 (sin)	Control 1	Muestra B <sub>PLA</sub>	Muestra B <sub>TPS</sub>
0	0,143±0,007 <sup>a1</sup>	0,143±0,007 <sup>a1</sup>	0,143±0,007 <sup>a1</sup>	0,143±0,007 <sup>a1</sup>
20	0,94±0,02 <sup>b2</sup>	0,144±0,003 <sup>a1</sup>	0,148±0,005 <sup>a1</sup>	1,56±0,05 <sup>d3</sup>
30	1,24±0,02 <sup>b2</sup>	0,27±0,02 <sup>b1</sup>	0,27±0,01 <sup>b1</sup>	1,69±0,02 <sup>e3</sup>
45	2,7±0,3 <sup>c3</sup>	0,14±0,01 <sup>a1</sup>	0,138±0,007 <sup>a1</sup>	1,36±0,04 <sup>c2</sup>
60	2,9±0,3 <sup>c3</sup>	0,14±0,01 <sup>a1</sup>	0,148±0,002 <sup>a1</sup>	1,26±0,01 <sup>b2</sup>

a,b,c...superíndices diferentes indican diferencias significativas al 95% para una misma formulación a diferentes tiempos  
1,2,3...superíndices diferentes indican diferencias significativas al 95% para un mismo tiempo entre muestras

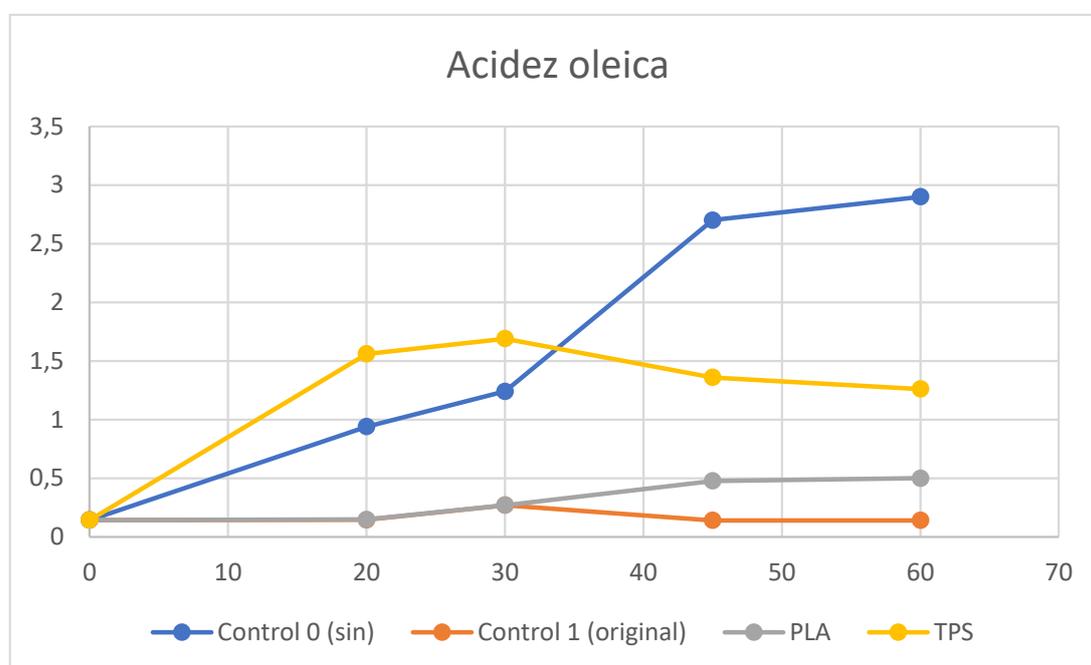


Ilustración 13. Evolución de la acidez oleica en función del tiempo de almacenamiento y el envase empleado.

El Índice peróxidos inicial de las muestras fue de  $0,029\pm 0,002$  meqO<sub>2</sub>/kg grasa. Tras 2 meses de almacenamiento, el IP fue de  $0,82\pm 0,04$  meqO<sub>2</sub>/kg grasa para la muestra Control 1 y de  $1,59\pm 0,09$  meqO<sub>2</sub>/kg grasa para el resto de las muestras, sin diferencias significativas entre ellas

( $p > 0.05$ ). Este valor se alcanza a los 30 días en las muestras sin envasar y en las envasadas en TPS. El bajo valor de IP obtenido es debido a la baja cantidad de grasas insaturadas del producto, ya que incorpora, principalmente grasas saturadas de origen lácteo.

El índice de peróxidos es otro análisis clave en cuanto a la calidad del aceite, siendo este un claro indicador del enranciamiento de la grasa. Además, se ha encontrado una alta relación entre un valor de índice de peróxidos alto y la presencia de aldehídos citotóxicos, así como también la presencia de compuestos olorosos (Shiozawa et al., 2007). La cantidad de peróxidos que hay en el aceite determina la calidad sensorial del producto, y el límite aceptable depende de qué aceite se trate. En caso del aceite de oliva, no suelen percibirse como rancios hasta valores de 20 meq  $O_2/kg$  producto, en cambio, en aceites de pescado se empieza a percibir a nivel sensorial esa degradación incluso a valores inferiores a 1 meq  $O_2/kg$  producto (Gordon, 2004). En general, valores hasta 10 meq  $O_2/kg$  producto, o incluso hasta 20 meq  $O_2/kg$  producto aseguran que no se detectará rancidez a nivel sensorial (Kong & Singh, 2011). En el Codex Alimentarius (1999) se estipula que el valor máximo para aceites refinados debe ser de 10 meq  $O_2/kg$  producto. En ningún caso se alcanzó el límite anterior de 10 meq  $O_2/kg$  producto, por lo que, aunque se encuentran diferencias notables entre las diferentes muestras, todas ellas serían aptas para consumo y no se detectaría ningún rasgo de rancidez en cuanto a la cantidad de peróxidos.

## 7. Conclusiones.

Se envasaron barritas energéticas en envases biodegradables a base de almidón termoplástico y ácido poliláctico. Estos envases no ofrecieron una barrera suficiente al vapor de agua a partir de los 20 días de almacenamiento, y las muestras ganaron humedad, dando lugar a un empeoramiento de las propiedades mecánicas y aumento en el enranciamiento de las grasas durante el almacenamiento en las condiciones del estudio a 30°C y 53% de HR. Esto se debió a la plastificación de los films de almidón y de PLA, debido a la HR utilizada, que afectó principalmente al material más higroscópico (almidón) y a la alta temperatura utilizada, cerca de la temperatura de transición vítrea del PLA. Además, la temperatura de almacenamiento (30°C) también jugó un papel decisivo en el declive de las propiedades mecánicas del producto, ya que también se vieron afectadas las propiedades mecánicas y la estabilidad oxidativa de las muestras control con el envase original, impermeable al vapor de agua y al oxígeno. Esto es probablemente debido a que se ha superado la temperatura de transición vítrea del producto (cereales), dando lugar a una pérdida del carácter crujiente del producto, que se puso de manifestado a través de la disminución de los valores del módulo de elasticidad, que evalúa la rigidez del material y a un aumento en el grado de oxidación de las grasas.

En base a los resultados obtenidos, se recomienda no usar films monocapa de almidón o PLA plastificado para envasar este tipo de productos con bajo contenido en humedad. Estudios futuros se centrarán en usar PLA sin plastificante (PEG) para no empeorar sus propiedades mecánicas ni barrera, siempre y cuando sea posible termosellar el envase, o utilizar films bicapa a base de TPS-PLA (sin plastificar), donde el almidón estaría en la parte interior del envase para limitar su higroscopicidad.

## 8. Referencias.

- Abral, H., Basri, A., Muhammad, F., Fernando, Y., Hafizulhaq, F., Mahardika, M., Sugiarti, E., Sapuan, S., Ilyas, R., & Stephane, I. (2019). A simple method for improving the properties of the sago starch films prepared by using ultrasonication treatment. *Food Hydrocolloids*, 93, 276-283. [doi:10.1016/j.foodhyd.2019.02.012](https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.02.012)
- Acumen Research and Consulting. (2023, 23 febrero). Biodegradable Plastics Market Size Growing at 13.1% CAGR Set to Reach USD 12.915 Billion By 2030. *GlobeNewswire News Room*. Visto el 8 de junio de 2023 <https://www.globenewswire.com/news-release/2023/02/23/2613836/0/en/Biodegradable-Plastics-Market-Size-Growing-at-13-1-CAGR-Set-to-Reach-USD-12-915-Billion-By-2030.html>
- Bioplastics MAGAZINE. (2015). Biodegradable Plastics Market to Grow at a CAGR of 10.8% from 2015-20, Predicts M&M. Visto el 8 de junio de 2023 <https://www.bioplasticsmagazine.com/en/news/meldungen/20150910-Bioplastics-markets-and-markets-study.php>
- Cano, A. Jimenez, A. Gonzalez-Martinez, C. Chafer, M and Chiralt, A. (2014) Effect of amylose:amylopectin ratio and rice bran addition on starch films properties. *Carbohydrate Polymers*. 111, 543-555.
- EUBIO\_Admin. (2022). Market. European Bioplastics e.V. Visto el 23 de mayo de 2023 <https://www.european-bioplastics.org/market/>
- Codex Alimentarius, Section 2. Codex Standards for Fats and Oils from Vegetable Sources, 1999. Volume 8, Section 2, Appendix 1.1.
- Carosio, F., Colonna, S., Fina, A., Rydzek, G., J Hemmerle, J. (2014) . Efficient Gas and Water Vapor Barrier Properties of Thin Poly(lactic acid) Packaging Films: Functionalization with Moisture Resistant Nafion and Clay Multilayers. *Chemistry of Materials*, 26(19), pp.5459-5466. [10.1021/cm501359e](https://doi.org/10.1021/cm501359e).hal-02456545
- García Martínez, EM.; Fernández Segovia, I.; Fuentes López, A. (2014). Determinación del enranciamiento hidrolítico de un aceite de oliva mediante el Grado de Acidez. <http://hdl.handle.net/10251/38367>
- Ghosh, S., Lahiri, D., Nag, M., Dey, A., Sarkar, T., Pathak, S. K., Edinur, H. A., Pati, S., & Ray, R. R. (2021). Bacterial Biopolymer: Its Role in Pathogenesis to Effective Biomaterials. *Polymers*, 13(8), 1242. [doi:10.3390/polym13081242](https://doi.org/10.3390/polym13081242)
- Gordon, M. (2004). Factors affecting lipid oxidation. En: *Factors affecting lipid oxidation. Understanding and Measuring the Shelf-Life of Food*, 128–141. Ed: R. Steele, Elsevier (pp. 128-141).
- Grand View Research (s.f.). Sports Nutrition Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product Type (Sports Supplements, Sports Drinks), By Application, By Formulation, By Consumer Group, By End-user, By Sales Channel, By Region, And Segment Forecasts, 2023 - 2030. Visto el 8 de junio de 2023 [www.grandviewresearch.com/industry-analysis/sports-nutrition-market](https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/sports-nutrition-market)
- Grand View Research, (s. f.). Biodegradable Plastic Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Starch Based, PLA, PHA, PBAT, PBS), By Application (Packaging, Consumer Goods, Agriculture), By Region, And Segment Forecasts, 2023 - 2030. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/biodegradable-plastics-market>
- Hosni, A. S. K. A., Pittman, J. K., & Robson, G. D. (2019). Microbial degradation of four biodegradable polymers in soil and compost demonstrating polycaprolactone as an ideal compostable plastic. *Waste Management*, 97, 105-114. [doi:10.1016/j.wasman.2019.07.042](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.07.042)
- Jakubczyk, Ewa & Marzec, Agata & Lewicki, P.P. (2008). Relationship between water activity of crisp bread and its mechanical properties and structure. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*. 58. 45-51.

- Jeukendrup, A. E. (2011). Nutrition for endurance sports: Marathon, triathlon, and road cycling. *Journal of Sports Sciences*, 29(sup1), S91-S99. doi:10.1080/02640414.2011.610348
- John, M. J., & Thomas, S. (2008). Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 71(3), 343-364. doi:10.1016/j.carbpol.2007.05.040
- Kalita, N. K., Damare, N. A., Hazarika, D., Bhagabati, P., Kalamdhad, A. S., & Katiyar, V. (2021). Biodegradation and characterization study of compostable PLA bioplastic containing algae biomass as potential degradation accelerator. *Environmental Challenges*, 3, 100067.
- Kong, F., & Singh, R. P. (2011). Advances in instrumental methods to determine food quality deterioration. *Food and Beverage Stability and Shelf Life*, 381-404.
- Lewicki, P.P. & Jakubczyk, Ewa & Marzec, Agata & Cabral, M.C. & Pereira, P.M. (2004). Effect of water activity on mechanical properties of dry cereal products. *Acta Agrophysica*. 4. 381-391.
- Myrkos, A. (2022, 27 julio). Endurance science: The latest advances - ScienceTraining. ScienceTraining. Visto el 29 de mayo de 2023 [www.sciencetraining.io/2021/endurance-science-the-latest-advances/](http://www.sciencetraining.io/2021/endurance-science-the-latest-advances/)
- Muller, J. (2017). Films activos para el envasado de alimentos a base de ácido Poliláctico (PLA) y almidón. Tesis doctoral, Universitat Politècnica de Valencia. España.
- O'Connell, J. (2021). Is PLA Actually Biodegradable? Visto el 12 de mayo de 2023 <https://all3dp.com/2/is-pla-biodegradable-what-you-really-need-to-know/>
- O'Mara, K., & O'Mara, K. (2020). The Truth About Triathlon Participation in the United States. *Triathlete*. Visto el 30 de abril <https://www.triathlete.com/culture/news/the-truth-about-triathlon-participation-in-the-united-states/>
- Sapuan, S., Kadier, A., Kalil, M. S., Ibrahim, R., Atikah, M., Nurazzi, N. M., Nazrin, A., Lee, C., Norrrahim, M. N. F., Sari, N. H., Syafri, E., Abral, H., Jasmani, L., & Khan, I. A. (2020). Properties and Characterization of PLA, PHA, and Other Types of Biopolymer Composites. En: *Advanced Processing, Properties, and Applications of Starch and Other Bio-Based Polymers*, Faris M. Al-Oqla and S. M Sapuan (eds). Elsevier eBooks (pp. 111-138). doi:10.1016/b978-0-12-819661-8.00008-1
- Shiozawa, Satoshi & Tanaka, Masaharu & Ohno, Katsutoshi & Nagao, Yasuhiro & Yamada, Toshihiro. (2007). Re-evaluation of Peroxide Value as an Indicator of the Quality of Edible Oils. *Shokuhin eiseigaku zasshi. Journal of the Food Hygienic Society of Japan*. 48. 51-7.
- Singhvi, M., Zinjarde, S., & Gokhale, D. (2019). Polylactic acid: synthesis and biomedical applications. *Journal of Applied Microbiology*, 127(6), 1612-1626.
- Statista. (2023, 3 abril). Starch-based plastics market size worldwide 2018-2027, by region. Visto el 8 de junio de 2023 <https://www.statista.com/statistics/1283616/starch-based-plastics-market-size-by-region/>
- SWEET PRESS, 2021. La pandemia aumenta el consumo de productos energéticos en Europa. Visto el 30 de abril de 2023 [www.sweetpress.com/noticias/la-pandemia-aumenta-el-consumo-de-productos-energeticos-en-europa](http://www.sweetpress.com/noticias/la-pandemia-aumenta-el-consumo-de-productos-energeticos-en-europa)
- TeamUSA, 2014. Membership Report 2014, visto el 30 de abril [https://images.teamusa.org/~media/USA\\_Triathlon/PDF/Lindsay/Final%20USAT%20membership%20report.pdf](https://images.teamusa.org/~media/USA_Triathlon/PDF/Lindsay/Final%20USAT%20membership%20report.pdf)
- Tokiwa, Y., Calabia, B.P. Biodegradability and biodegradation of poly(lactide). *Appl Microbiol Biotechnol* 72, 244–251 (2006). doi:10.1007/s00253-006-0488-1
- UNE-EN ISO 660:2010. Aceites y grasas de origen animal y vegetal. Determinación del índice de acidez y de la acidez (ISO 660:2009).
- Yang, N., Zou, F., Tao, H., Guo, L., Cui, B., Fang, Y., Lu, L., Wu, Z., Yuan, C., Zhao, M., Liu, P., Dong, D., & Gao, W. (2023). Effects of primary, secondary and tertiary structures on functional properties of thermoplastic starch biopolymer blend films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 236, 124006.