



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

FoodUPV
INSTITUTO DE INGENIERIA DE ALIMENTOS

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos
(FoodUPV)

EFECTO SOBRE LA MIGRACIÓN GLOBAL DE
OLIGOÉSTERES DE SUCCINATO DE BUTILENO EN
ENVASES ALIMENTARIOS DE BIOPOLIÉSTER

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ciencia e Ingeniería de los Alimentos

AUTOR/A: Iniesta Martínez, José Miguel

Tutor/a: Fuentes López, Ana

Cotutor/a: Torres Giner, Sergio

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024

EFFECTO SOBRE LA MIGRACIÓN GLOBAL DE OLIGOÉSTERES DE SUCCINATO DE BUTILENO EN ENVASES ALIMENTARIOS DE BIOPOLIÉSTER

José Miguel Iniesta Martínez, Ana Fuentes López¹, Sergio Torres-Giner¹.

RESUMEN

El uso de materiales plásticos biodegradables ha experimentado un aumento significativo en los últimos años, ya que representan la alternativa sostenible a los envases de plástico convencionales, minimizando su impacto medioambiental. Estos materiales emplean plastificantes en su formulación que modulan sus propiedades para hacer el envase apropiado para su consumo. Sin embargo, su incorporación puede conllevar un riesgo toxicológico derivado de la migración de sustancias de bajo peso molecular, como monómeros y oligómeros, que constituyen dichos materiales plastificantes. El presente trabajo se centra en estudiar la migración global de películas de succinato de polibutileno (PBS) biobasado que contienen como plastificantes oligómeros de succinato de butileno (OBS) con diferentes pesos moleculares y en distintos porcentajes. Para ello, se prepararon películas de PBS con diferentes proporciones de cantidad de plastificante y se determinaron los valores de migración global empleando distintos simulantes alimentarios. Los resultados obtenidos mostraron como los valores de migración global fueron mayores en las películas fabricadas con monómeros de menor peso molecular. Además, el aumento en la cantidad de plastificante también provocó un aumento en los valores de migración. Sin embargo, los resultados obtenidos distan significativamente de la cantidad máxima legal de migración permitida para materiales en contacto con alimentos sin que suponga un riesgo para la salud pública (10 mg/dm²).

Palabras clave: PBS, oligómeros, migración, seguridad alimentaria, envasado de alimentos, bioeconomía.

RESUM

L'ús de materials plàstics biodegradables ha experimentat un augment significatiu en els últims anys, ja que són l'alternativa sostenible als envasos convencionals, minimitzant el seu impacte mediambiental. Estos materials empen plastificants que modulen les seues propietats per a fer l'envàs apropiat

¹ Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos - FoodUPV. Universitat Politècnica de València. C/ Camino de Vera s/n, 46022 Valencia (España)

per al seu consum, però la seua incorporació pot comportar un risc toxicològic derivat de la migració de monòmers i oligòmers que constitueixen estos materials plastificants. El present treball se centra en estudiar la migració global de pel·lícules de succinato de butilè (PBS) que contenen com a plastificants oligòmers biobasats de succin (OBS) amb diferents pesos moleculars i percentatges. Per a això, es van preparar pel·lícules de PBS amb diferents proporcions de quantitat de plastificant, i es van determinar els valors de migració global emprant distints simulants alimentaris. Els resultats obtinguts van mostrar com els valors de migració global van ser majors en les pel·lícules fabricades amb monòmers de menor pes molecular. A més, l'augment en la quantitat de plastificant també va provocar un augment en els valors de migració. No obstant això, els resultats obtinguts disten significativament de la quantitat màxima legal de migració permesa per a materials en contacte amb aliments sense que supose un risc per a la salut pública (10 mg/dm²).

Paraules clau: PBS, oligòmers, migració, seguretat alimentària, envasament d'aliments, bioeconomia.

ABSTRACT

The use of biodegradable plastic materials has increased significantly in recent years, as they are the sustainable alternative to conventional packaging, minimising its environmental impact. These materials use plasticisers that modulate their properties to make the packaging suitable for consumption, but their incorporation may entail a toxicological risk due to the migration of monomers and oligomers that constitute these plasticising materials. The present work focuses on studying the overall migration of polybutylene succinate (PBS) films containing bio-based oligomers of butylene succinate (OBS) as plasticisers with different molecular weights and percentages. For this purpose, PBS films were prepared with different proportions of plasticiser amount, and overall migration values were determined using different food simulants. The results obtained showed that the overall migration values were higher in films made with lower molecular weight monomers. In addition, increasing the amount of plasticiser also led to an increase in migration values. However, the results obtained are significantly far from the maximum legal amount of migration allowed for food contact materials without posing a risk to public health (10 mg/dm²).

Keywords: PBS, oligomers, migration, food safety, food packaging, bioeconomy.

1 INTRODUCCIÓN

Uno de los materiales más empleados en la fabricación de envases alimentarios son los plásticos (polímeros junto con aditivos), debido a su excelente relación calidad-precio y su facilidad para ser procesados en diversas formas. Sin embargo, el uso excesivo de este material y su gran durabilidad han provocado un considerable daño ambiental debido a la acumulación de residuos en la naturaleza (Kik, 2020). Una solución a este problema es reemplazar los plásticos por materiales más sostenibles. Entre estos, los bioplásticos (biopolímeros y aditivos) se presentan como una alternativa prometedora. Los biopolímeros son polímeros de origen parcial o totalmente natural, o petroquímico, y/o tienen la capacidad de biodegradarse y desintegrarse en condiciones de compostaje industrial e incluso, en algunos casos, en el entorno natural (Mohanty *et al.*, 2022; García-Depraect *et al.*, 2021). Un ejemplo de estos es el succinato de polibutileno (PBS), un biopoliéster alifático semicristalino que es biodegradable, y que se utiliza en aplicaciones de envasado de alimentos debido a sus propiedades similares a algunos polímeros convencionales de origen petroquímico (Ren, 2005).

El PBS, al igual que otros biopolímeros, puede presentar problemas durante su procesado en sus propiedades mecánicas, morfológicas o visuales (Carbokarst y Yang, 2006). La fabricación con estos materiales a gran escala sigue siendo un desafío, ya que necesitan de una alta temperatura de procesamiento, por encima de la temperatura de fusión del material (T_m) y próxima a la de degradación (T_{deg}), lo que puede llevar a su degradación térmica, provocando una disminución de su peso molecular y de la resistencia de fusión de las estructuras cristalinas (Mekonnen *et al.*, 2013). Estos cambios en muchas ocasiones son fruto de la hidrólisis del material que, al someterse a altas temperaturas en presencia de una humedad mínima, provoca un acortamiento en sus cadenas, aumente su cristalinidad y disminuya su viscosidad, afectando a las características barrera y mecánicas del material, lo que facilita su degradación (Kijchavengkul *et al.*, 2010). Una solución a este problema es la adición de compuestos de menor peso molecular que actúen como plastificantes. Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), los plastificantes se definen como una sustancia o material incorporado en un plástico o elastómero para aumentar su flexibilidad, trabajabilidad o extensibilidad (Wang, 2000). Esto permiten reducir la temperatura de transición vítrea (T_g) y facilitar el procesamiento térmico, reduciendo la probabilidad de degradación térmica. La interacción de un plastificante con cadenas de polímeros crea un volumen libre adicional, lo que aumenta la movilidad de las cadenas moleculares y mejora el procesamiento y el comportamiento mecánico (Choi y Park, 2004), proporcionando flexibilidad a la estructura y más tenacidad (Râpă *et al.*, 2015). Estas modificaciones pueden afectar a la seguridad del producto, ya que al ser

cadena más corta que el componente matriz del envase, las condiciones extremas de procesado (altas temperaturas, fricción, etc) y pueden favorecer su migración del envase hacia el alimento. La migración de estos plastificantes, dependiendo de la cantidad y su toxicidad, puede llegar a suponer un riesgo toxicológico para el consumidor (Dedieu, 2022). Por ese motivo, en la Unión Europea existen regulaciones y normativas que limitan el tipo de compuesto químico a usar como plastificante, su concentración en los envases y establecen límites de migración aceptables. Estos requisitos se encuentran recogidos en el Reglamento (UE) 10/2011 de la Comisión, de 14 de enero de 2011, sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos donde se especifican las sustancias autorizadas para su uso en Materiales en Contacto con Alimentos (MCAs), los límites de migración aceptables, así como sus restricciones de uso. Además de estos aspectos legales, para la selección del tipo de plastificante a utilizar deberán considerarse otros aspectos como su volatilidad, compatibilidad, biodegradabilidad y capacidad de migración.

Durante décadas, los plastificantes más utilizados han sido los ftalatos (Rahman *et al.*, 2004); sin embargo, numerosos estudios han indicado que la migración y degradación de este tipo de plastificantes en los envases alimentarios puede generar riesgos para la salud e impactos ambientales (Viecelli *et al.*, 2011). Para reducir estos riesgos, es fundamental emplear plastificantes que sean compatibles con la matriz del envase, por lo que la opción más adecuada es utilizar como plastificantes compuestos con una afinidad química elevada con la matriz del envase. Tal y como se ha comentado anteriormente, en este estudio se utiliza el PBS como matriz polimérica. Durante la síntesis de cualquier polímero, el proceso puede detenerse, dando lugar a oligómeros con diferentes pesos moleculares que pueden ser añadidos sin problemas de compatibilidad a la matriz polimérica de PBS como moduladores de las propiedades funcionales del material de envasado. A pesar de una revisión detallada de la literatura científica, no se han encontrado estudios previos que introduzcan oligómeros de succinato de butileno (OBS) en matrices poliméricas de PBS para producir películas para envasado de alimentos. Por tanto, se ha decidido utilizar dos OBS con peso molecular distinto, añadirlos en distintas proporciones a una matriz polimérica de PBS y evaluar la migración global experimentada en función del peso molecular y cantidad del OBS añadido.

De esta forma, el objetivo principal de este trabajo es estudiar la Migración Global en películas de PBS con OBS como plastificante, para determinar la viabilidad de su uso para la fabricación de envases alimentarios. Para ello, se sintetizaron OBS con distintos pesos moleculares y se incorporaron en PBS a diferentes porcentajes. Tras ello, se realizaron ensayos de migración global empleando distintos simulantes alimentarios.

El uso de envases biodegradables, como el PBS, se encuentran altamente relacionados con los objetivos de desarrollo sostenibles (ODS) de la Agenda 2030 y propuestos por la Organización de las Naciones Unidas (ONU) (**ANEXO I**). En particular, están alineados con los ODS: ODS 12 (Consumo y producción responsables), ODS 14 (Vida submarina) y ODS 15 (Vida de los ecosistemas terrestres), ya que el objetivo de este trabajo trata de desvincular el crecimiento económico de la industria del envasado de alimentos de la degradación del medio ambiente. También contribuye indirectamente a objetivos sociales y económicos, como los ODS 2 (Hambre cero), ODS 3 (Salud y bienestar) y ODS 8 (Trabajo digno y crecimiento económico), al generar nuevas oportunidades de negocio en la conservación de alimentos lo que, a menudo, tienen beneficios para la salud.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales

En el presente trabajo se empleó PBS comercial suministrado como FZ91PM en forma de pellets por la empresa Mitsubishi Chemical Corporation (Tokio, Japón). El biopolímero presentaba una densidad de 1,26 g/cm³ y un índice de fluidez (MFI) de 5 g/10 min (190 °C; 2,16 Kg) y su punto de fusión (T_m) de 115 °C.

El ácido acético empleado para la preparación del Simulante B fue suministrado por Labkem (Labbox Labware S.L., Premia de Dalt, Barcelona, España), mientras que el etanol y el isooctano utilizados en los simulantes C, D y E, fueron suministrado por PanReac AppliChem (Panreac Química S.L.U, Castellar del Vallès, Barcelona, España).

2.2. Obtención de oligómeros

Previo a la síntesis de los oligómeros, el ácido succínico (SA) se obtuvo a partir de la fermentación de biomasa, y el butanodiol (BDO) se preparó mediante hidrogenación a alta presión utilizando un catalizador basado en paladio y renio soportado en óxido de circonio (**FIGURA 1**). Estos compuestos se obtuvieron previamente durante las actividades previas del grupo de investigación (actividades relacionadas con el proyecto PID2021-128749OB-C33) y se proporcionaron al inicio del trabajo.



FIGURA 1. Obtención de monómeros a partir de fuentes de origen natural.

A partir de los mismos, se llevó a cabo la síntesis de los oligómeros de acuerdo con las reacciones de los esquemas de la **FIGURA 2**.

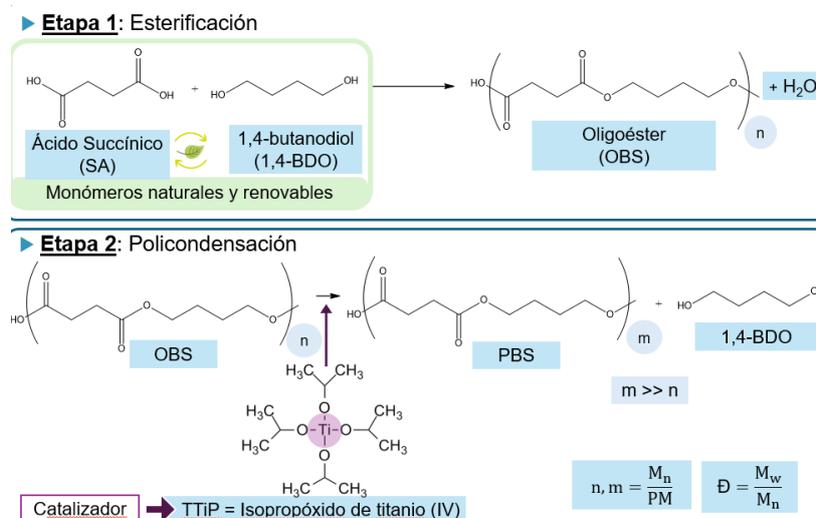


FIGURA 2. Síntesis de oligómero de alto peso molecular.

El sistema de polimerización empleado en el presente trabajo se muestra en la **FIGURA 3**. En primer lugar, el SA y el 1,4-BDO se introdujeron en un reactor vidrio encamisado de 5 bocas, haciendo pasar una corriente de nitrógeno. Durante el proceso, la pala Hatelloy agitó la mezcla a 50 rpm. Por la camisa del reactor se hizo pasar durante 3 h un termofluido a 180 °C, temperatura necesaria para que tenga lugar la esterificación (**FIGURA 2**, Etapa 1). Como producto principal se obtiene un éster muy bajo peso molecular ($n < 10$). En esta primera etapa se forma agua (vapor) como subproducto de la reacción, que es arrastrada por la corriente de nitrógeno, pasa a través de la columna Vigreux calefactada y el condensador Liebig para finalmente condensar y almacenarse en el matraz colector. Al eliminar el agua en contacto con el oligómero, se evita que la reacción ocurra en sentido inverso. A continuación, se modificó el montaje experimental: eliminando la columna Vigreux y conectando una bomba de vacío para favorecer la eliminación del butanodiol del medio de reacción, favoreciendo así la reacción de esta segunda etapa (**FIGURA 2**, Etapa 2). En la segunda etapa de la reacción (transesterificación o policondensación) se calentó el reactor con termofluido hasta 230 °C, y de esta forma van creciendo las cadenas y aumentando el peso molecular hasta dar lugar a un oligómero o prepolímero ($n > 10$). Para obtener el oligómero de bajo peso molecular (denominado OBS-L), esta etapa se llevó a cabo sin catalizador, deteniendo el proceso al alcanzar los 230 °C. En el caso, del oligómero de alto peso molecular (OBS-H), se mantuvo la reacción durante 1 h tras alcanzar los 230 °C, empleando como catalizador el Isopróxido de titanio IV (TTiP, 300 ppm).

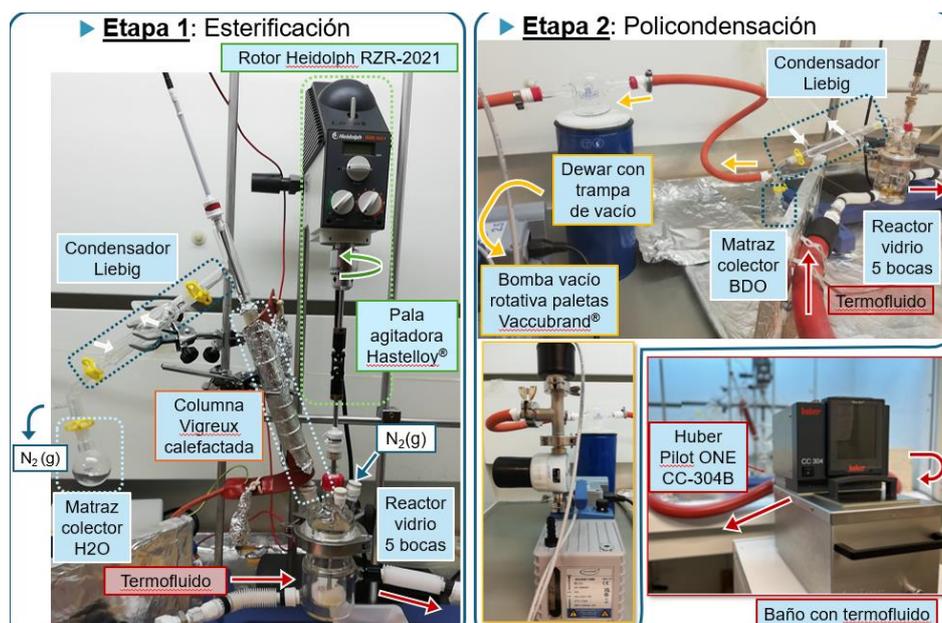


FIGURA 3. Síntesis de PBS de alto peso molecular en el reactor.

2.3. Preparación de los film

Los pellets de PBS comercial inicialmente se secaron en una estufa de vacío (Modelo 207, J.P. SELECTA, S.A. Barcelona, España) a 70 °C durante 2 h. Seguidamente, se introdujeron en un desecador con silicagel (0% de humedad relativa, HR), durante al menos 5 días, para eliminar el agua residual y evitar o minimizar la posible hidrólisis durante su procesado termo-mecánico. Los OBSs se trituraron criogénicamente con un equipo de molienda (Thermomix, VORWERK, Wuppertal, Alemania) empleando un medio con nitrógeno líquido. A continuación, se secaron a 50 °C en estufa de vacío durante 2 h y se mantuvieron en un desecador al 0% HR hasta su uso. El mezclado de las muestras se llevó a cabo en una mini-mezcladora con un sistema de doble rotor (HAAKE PolyLab QC, Thermo Scientific, Estados Unidos). Este proceso se realizó a una temperatura de 150 °C y velocidad del rotor de 50 rpm. El tiempo de mezclado se fijó en 5 min. La cantidad procesada de muestra por cada ensayo fue de 50 g. Este proceso se llevó a cabo para la muestra control de polímero puro de PBS para que tuviera el mismo historial térmico que las muestras de oligómero. Las mezclas PBS/OBS se nombraron como **H-x** o **L-x**, donde **H** corresponde con las muestras que contienen el oligómero de alto peso molecular, **L** a las muestras que contienen el oligómero de bajo peso molecular y **x** al porcentaje del oligómero empleado en la formulación. Los dos polímeros se mezclaron en un 5, 10 y 15 %.

Tras pasar las muestras por la mezcladora, éstas fueron trituradas criogénicamente, para que así el material presentase un tamaño adecuado y, de esa forma, que fuera posible su conversión a films. Tras esta trituración, se obtuvo

un polvo que se almacenó en un desecador a 25 °C y 0% HR con silicagel durante un tiempo mínimo de 5 días.

La termo-compresión se realizó mediante una prensa hidráulica (Modelo LP20, Labtch Engineering Co. Ltd., Samutprakarn, Tailandia), obteniéndose un total de 3 films por cada muestra. Para la realización de cada film se utilizaron aproximadamente 2,5 g de polvo, que se termo-comprimieron a 150 °C siguiendo las siguientes fases: precalentamiento de 5 min, compresión y calentamiento a aproximadamente 100 bares durante 4 min, y, finalmente, se enfrió durante 3 min hasta reducir la temperatura a 60 °C.

Para el correcto uso de la prensa se requirieron dos placas metálicas, dos láminas de teflón y un marco de teflón 16 cm de diámetro como marco para dar forma a los films. Se les dio a los films una forma circular inicial para que se pudiese expandir más fácilmente el biopolímero, en el caso de intentar producir directamente films cuadrados se corría el riesgo de que el material no se expandiera debidamente por toda el área, no llegando a los picos de este supuesto cuadrado. La disposición de estos materiales fue la siguiente: sobre la placa metálica inferior se colocó una lámina de teflón, seguidamente se añadió la lámina de teflón personalizada con el círculo (marco) en su interior y, dentro de éste, se colocaron 2,5 g de PBS en polvo. Posteriormente, se colocó encima otra lámina de teflón, con la que hacía contacto la placa metálica superior. El resultado fueron unos films circulares de aproximadamente 14 cm de diámetro, con un grosor de entre 190 y 210 µm, que se almacenaron, durante al menos 5 días, en desecador con silicagel a 25 °C y 0 % HR hasta su posterior uso.

2.4. Determinaciones analíticas

En primer lugar, como parte de la optimización del material, se midió el espesor de los films con la finalidad de asegurar que la variabilidad de espesor entre muestras fuera mínima y que los valores de migración global no fueran un factor dependiente del grosor del propio film. Para ello, mediante un micrómetro electrónico digital (Modelo 14919, Palmer Micrométrico Digital, Comecta S.A. Barcelona, España) se recogieron 5 valores de espesor de diferentes partes de cada film, calculándose el valor promedio y la desviación estándar de cada uno. Los resultados confirmaron que la variabilidad de espesor entre films era mínima, descartando que este factor tuviera influencia sobre el valor de migración global.

2.5. Ensayo de migración

Se llevaron a cabo ensayos de Migración Global de las muestras empleando 5 simulantes diferentes: agua (simulante A), ácido acético al 3% en agua (simulante B) etanol al 10% en agua (simulante C), etanol al 95% en agua

(simulante D), e isooctano (simulante E). Los tres primeros se utilizan como simulante acuosos y los dos últimos se emplean como sustitutivo del aceite.

Los ensayos se realizaron de acuerdo a la norma UNE-EN 1186-1:2002. Tal y como se especifica en la Norma, el ensayo de migración debe cumplir la equivalencia de 100 cm² de film por cada 100 ml de simulante en el que se sumerge. Para cumplir con este requisito se formaron films de 25 dm² cortando cada uno de ellos en rectángulos de 2,5 cm x 10 cm por lado que, a su vez, se dividieron en 2 piezas de 2,5 cm x 5 cm, como se observa en la **FIGURA 4**. Así, para cada muestra se recogieron 10 piezas de 2,5 cm x 5 cm, requiriéndose de 2 de ellas para cada simulante. Todos los ensayos se realizaron por duplicado.



FIGURA 4. Recorte de piezas de un film.

Para la ejecución de los ensayos, las piezas de cada uno de los films se introdujeron en viales donde se añadieron 25 mL del simulante correspondiente en función del ensayo a realizar. los tubos se sellaron con parafilm para evitar las pérdidas de simulante por evaporación, realizando una marca sobre el nivel del líquido, para comprobar que no se producían pérdidas por evaporación, y se introdujeron en los equipos descritos a continuación. Tal y como establece la norma UNE-EN 1186-3, las condiciones de trabajo seleccionadas fueron las siguientes: 10 días a 40 °C en estufa (Modelo 207, J.P. SELECTA, S.A. Barcelona, España) para los simulantes A, B, C y D, y de 2 días a 20 °C en cámara climática (Hotcold UC, J.P. SELECTA, S.A. Barcelona, España) para el simulante E. Estas condiciones corresponden con las condiciones de ensayo normalizadas OM2, que cubren el contacto del material con el alimento para todos los períodos de almacenamiento prolongado a temperatura ambiente o inferior, incluido el envasado en condiciones de llenado en caliente y/o el calentamiento hasta una temperatura T donde $70\text{ °C} \leq T \leq 100\text{ °C}$ durante un máximo de tiempo $t = \left(\frac{120}{2}\right)^{\frac{T-70}{10}}$ min.

Durante el trascurso del ensayo, la muestra se encontraba totalmente sumergida en el simulante. Tras el ensayo, se sacaron los viales de la estufa (a 40 °C) o cámara climática (a 20 °C), y se comprobó que no se había evaporado simulante. En el caso de que el nivel de simulante hubiera disminuido en más de

10 mm respecto a la marca inicial o al trasvasar el simulante se hubiera perdido más de un 10% del volumen original, se debe repetir el ensayo utilizando muestras nuevas. Hay que señalar que al trasvasar el simulante se deben recuperar los restos que hubieran podido quedar presentes en la tapa.

Finalmente, tantos vasos como muestras ensayadas se pesaron y secaron en una estufa a 110 °C, durante 30 min. Seguidamente, los vasos se introdujeron en un desecador, dejándose enfriar hasta temperatura ambiente. Después, se pesaron en una balanza analítica las veces necesarias hasta que el pesaje no difiriera en más de 0,5 mg, y se registró la masa de cada vaso individualmente (m_{ai}). Una vez transcurrido el tiempo del ensayo de migración, se traspasó el líquido al vaso de precipitado correspondiente. Estos vasos de precipitado se colocaron en una placa calefactora (Modelo Multimatic-9N, J.P. SELECTA, S.A. Barcelona, España) dentro de una campana extractora y los simulantes se evaporaron hasta alcanzar un volumen mínimo de simulante (**FIGURA 5**). La temperatura de evaporación se fijó en un rango de entre 90 °C y 100 °C para evitar pérdidas de muestra por ebullición.



FIGURA 5. Tubos de ensayo con sus correspondientes vasos de precipitado (izquierda y centro) y evaporación de simulantes (derecha).

Tras la evaporación, se llevaron las muestras a la estufa a una temperatura de 40 °C durante 10 min. Después, se introdujeron en un desecador con silicagel, durante otros 10 min, con el fin de reducir la humedad y enfriar hasta temperatura ambiente. Finalmente, se pesaron en una balanza analítica (Modelo ABS 80-4, KERN ABS. Alemania) hasta registrar el peso fuera constante (m_{af}). La masa de residuo de cada ensayo tras la evaporación se calculó de acuerdo a la ecuación 1:

$$m_a = m_{af} - m_{ai} \quad (1)$$

donde m_{ai} = masa del vaso vacío de precipitado antes de evaporar (mg); m_{af} = masa del vaso de precipitado tras la evaporación (mg)

El cálculo de la migración global (M), expresada en mg/dm², se determinó según la ecuación 2:

$$M = \frac{(m_a - m_b) \times 1000}{S} \quad (2)$$

donde m_a = masa del residuo de la muestra de ensayo tras la evaporación del simulante (mg); m_b = masa del residuo en el simulante sin muestra como control o blanco (mg); S = área de la muestra expuesta (dm²).

2.6. Análisis estadístico

Los datos experimentales se sometieron a un análisis de varianza (ANOVA) usando STATGRAPHICS Centurion XVI v 16.1.03 de StatPoint Technologies, Inc. (Warrenton, VA, EEUU). Se utilizó la diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher con un nivel de confianza del 95% ($p < 0,05$), considerando como factores el peso molecular del oligómero (PM OBS) y el porcentaje de plastificante (OBS% wt) en la mezcla, y como variables dependientes los resultados de migración con cada simulante.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Migración global

Durante este trabajo se han realizado pruebas para determinar la migración global para tres simulantes alimentarios que equivalen a alimentos acuosos o de elevada actividad de agua (A: agua, B: ácido acético al 3% en agua, C: etanol al 10% en agua,) y dos que simulan alimentos grasos (D: etanol al 95% en agua y E: isooctano). La migración global corresponde con la cantidad total de sustancias (migrantes) que pueden llegar al alimento desde el material y se simula experimentalmente mediante este ensayo (**FIGURA 6**).



FIGURA 6. Muestras antes y durante del ensayo de migración.

Tras la prueba se debe de obtener un residuo, que se corresponde con el material migrado, como se evidencia en la **FIGURA 7**.



FIGURA 7. Residuos del ensayo de migración en vasos de precipitado.

El Reglamento (UE) N° 10/2011 de la Comisión de 14 de enero de 2011, sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos, establece el límite de migración en 10 mg por cada dm^2 de superficie en contacto con el alimento. En las **FIGURA 8-12** se muestran los valores de migración global, en función del peso molecular y la cantidad de plastificante.

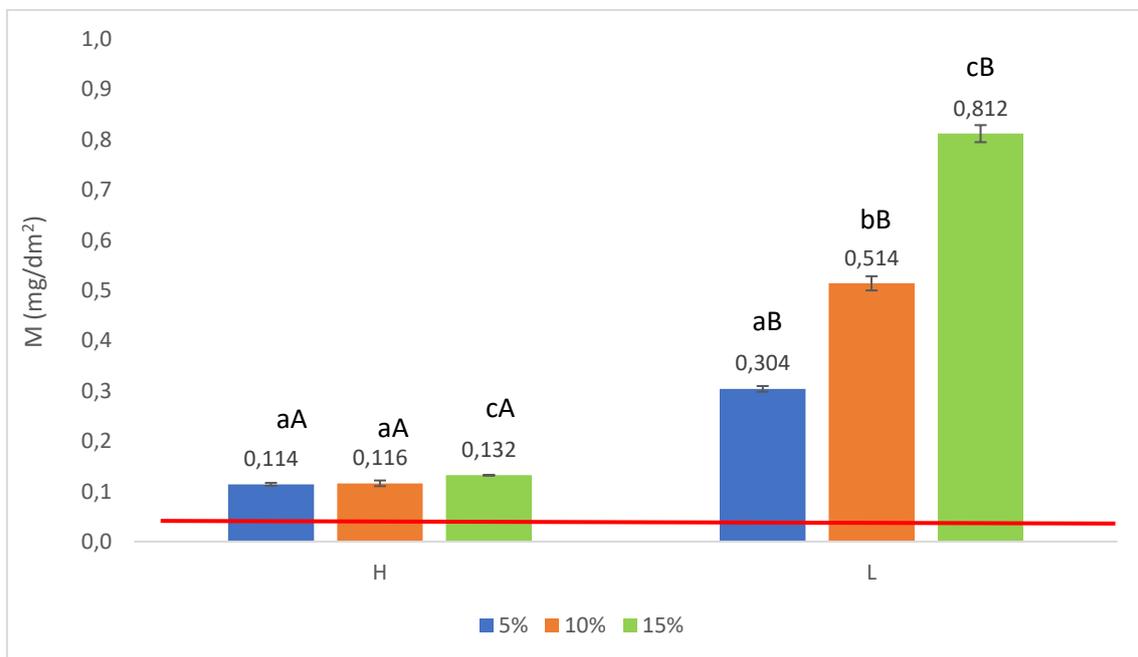


FIGURA 8. Valores de migración global (M) en función del peso molecular (H y L) y el porcentaje de plastificante (5, 10 y 10%) para el simulante agua. Letras mayúsculas diferentes indican la existencia de diferencias significativas según el peso molecular del polímero (mayúsculas) y la concentración de plastificante con letras minúsculas diferentes ($p < 0.05$). El valor de migración global de la muestra control se encuentra representada por la línea horizontal roja.

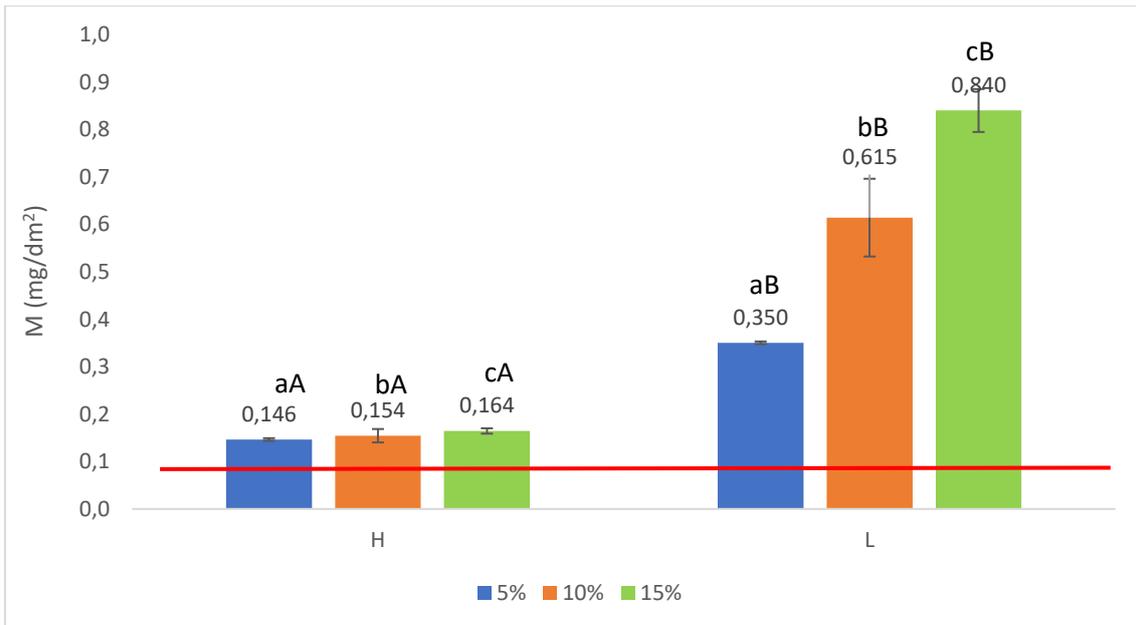


FIGURA 9. Valores de migración global (M) en función del peso molecular (H y L) y el porcentaje de plastificante (5, 10 y 10%) para el simulante agua-ácido acético 3%. Letras mayúsculas diferentes indican la existencia de diferencias significativas según el peso molecular del polímero (mayúsculas) y la concentración de plastificante con letras minúsculas diferentes ($p < 0.05$). El valor de migración global de la muestra control se encuentra representada por la línea horizontal roja.

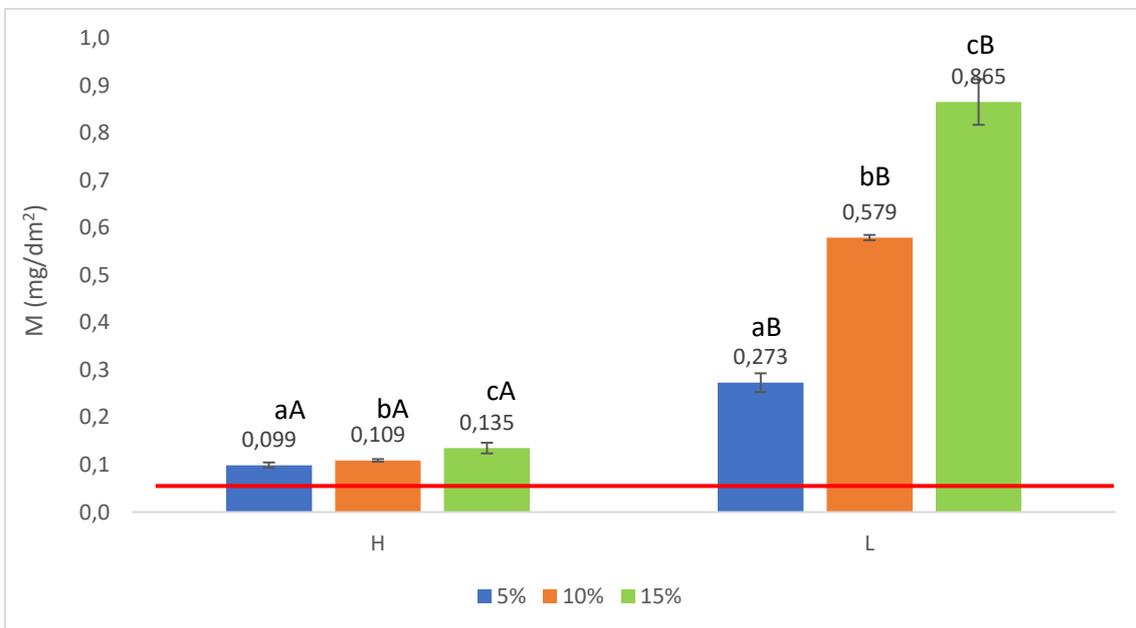


FIGURA 10. Valores de migración global (M) en función del peso molecular (H y L) y el porcentaje de plastificante (5, 10 y 10%) para el simulante agua-etanol 10%. Letras mayúsculas diferentes indican la existencia de diferencias significativas según el peso molecular del polímero (mayúsculas) y la concentración de plastificante con letras minúsculas diferentes ($p < 0.05$). El valor

de migración global de la muestra control se encuentra representada por la línea horizontal roja.

En general, el ácido acético al 3% en agua (**FIGURA 9**) fue el simulante donde mayor cantidad de migrante se registró. En particular, la muestra PBS-H presentó valores próximos entre 0,146 y 0,164 mg/dm², mientras que para PBS-L fueron 0,350, 0,615 y 0,840 mg/dm². Sin embargo, fue la muestra PBS-L-15% en etanol al 10% la que resultó la mayor migración durante la experimentación (0,865 mg/dm²) (**FIGURA 10**), aunque con valores similares a los de los demás simulantes. A pesar, de ser el valor máximo registrado, este dato dista mucho del límite establecido en el Reglamento (UE) N° 10/2011, donde se marca el máximo admisible en 10 mg/dm². Por su parte, el simulante agua-etanol 10% mantiene sus valores muy cercanos para PBS-H entre 0,099 y 0,135 mg/dm², y experimenta un mayor crecimiento para PBS-L: 0,273, 0,579 y 0,865 mg/dm². Esto puede deberse a la baja solubilidad de los componentes, lo que lleva a una baja penetración de los simulantes acuosos en los polímeros. La migración puede relacionarse directamente con la naturaleza química del migrante, el polímero y el simulante alimentario. Los polímeros, en comparación con el agua, suelen ser mucho menos polares por naturaleza y, por lo tanto, el agua no afecta a la integridad del material. Al mismo tiempo, los componentes del polímero permanecen mayoritariamente en éste cuando entra en contacto con el agua (Figge, 1996). En este sentido, Jariyasakoolroj (2024) estudió la migración para films de PBS de 25 micras de espesor, obteniendo resultados de migración de 2,35 mg/dm² en etanol al 10% para las mismas condiciones de ensayo que las realizadas durante este trabajo. Los valores de migración más elevados pueden deberse a las condiciones y procedimiento de procesado de las muestras, ya que, aunque se trabaja a temperaturas similares, se utilizan distintos métodos para obtener los films. En cualquier caso, siguen siendo valores muy inferiores al límite de migración establecido.

Por otra parte, según la UNE-EN-1186-1, para los ensayos con simulantes que sustituyen alimentos grasos se actuará de diferente modo en función de los resultados finales. Si los resultados se encuentran por debajo de 10 mg/dm² no debe haber diferencias de más de 3 mg/dm² entre muestras. Si, por el contrario, los valores son mayores de 10 mg/dm², los resultados no deben distar más de un 30% respecto de la media final. Revisando los resultados, todos se encuentran muy por debajo de 10 mg/dm². Por lógica, se puede comprobar que las diferencias entre las muestras fueron inferiores a 3 mg/dm², ya que ninguno de los valores de migración fue superior a 1 mg/dm² por lo que la diferencia nunca podrá ser superior a la estipulada en la norma. En este sentido, se podría afirmar

que los films de biopolímero analizados, para los simulantes de alimentos grasos cumplen con la norma UNE-EN-1186-1.

Comparando los resultados de los simulantes para alimentos grasos (**FIGURAS 11 y 12**), se observa la misma tendencia que para los simulantes acuosos. Las muestras PBS-H mostraron valores con un ligero incremento con el aumento de la concentración de plastificante, mientras que las muestras PBS-L sí que experimentaron un crecimiento exponencial más evidente. Por ejemplo, en el caso del isooctano, la muestra PBS-H presentó los siguientes valores: 0,017, 0,029 y 0,037 mg/dm², que distan mucho de 0,151, 0,185 y 0,318 mg/dm² (valores de PBS-L). En todo caso, se pudo evidenciar la diferencia de migración entre ambos simulantes, ya que fue mucho mayor para el simulante de etanol al 95% en agua, con valores de 0,311, 0,323 y 0,337 mg/dm² (en PBS-H) frente a 0,595, 0,687 y 0,863 mg/dm² (en PBS-L). De igual forma, estos valores para etanol al 95% son mucho menores que los obtenidos en el estudio de Jariyasakoolroj (2024), en el que resultó una migración de 2,40 mg/dm².

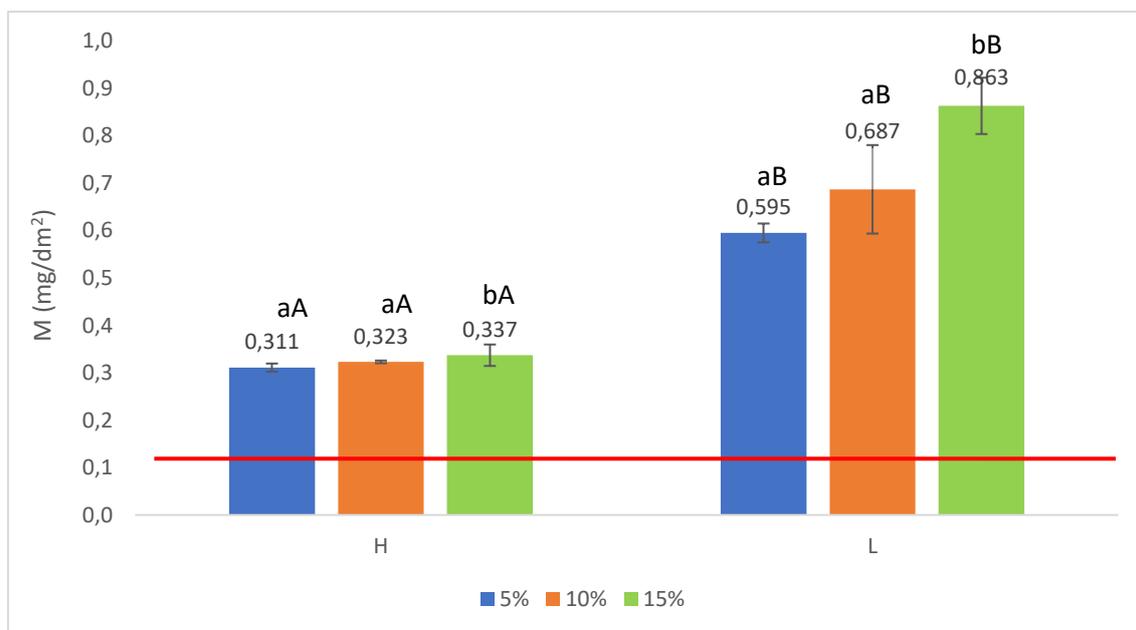


FIGURA 11. Valores de migración global (M) en función del peso molecular (H y L) y el porcentaje de plastificante (5, 10 y 10%) para el simulante agua-etanol 95%. Letras mayúsculas diferentes indican la existencia de diferencias significativas según el peso molecular del polímero (mayúsculas) y la concentración de plastificante con letras minúsculas diferentes ($p < 0.05$). El valor de migración global de la muestra control se encuentra representada por la línea horizontal roja.

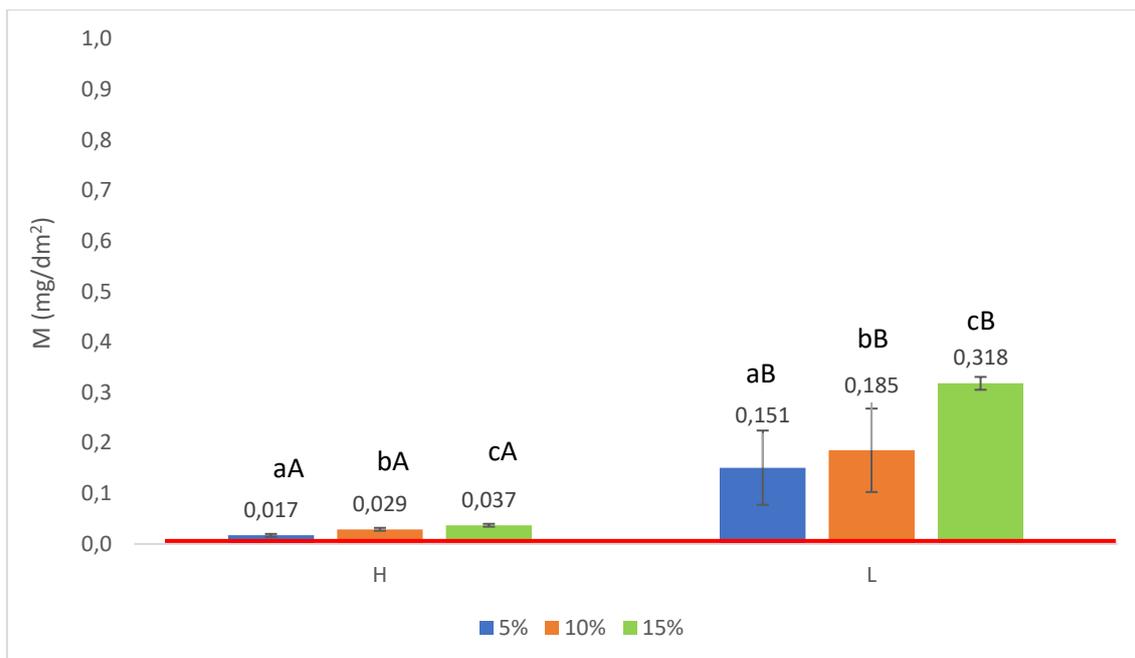


FIGURA 12. Valores de migración global (M) en función del peso molecular (H y L) y el porcentaje de plastificante (5, 10 y 10%) para el simulante isooctano. Letras mayúsculas diferentes indican la existencia de diferencias significativas según el peso molecular del polímero (mayúsculas) y la concentración de plastificante con letras minúsculas diferentes ($p < 0.05$). El valor de migración global de la muestra control se encuentra representada por la línea horizontal roja.

Además, cabe destacar que este estudio se considera como la continuación de nuestro trabajo previo de fin de grado, en el que se estudió la migración global durante el reprocesado múltiple de films de PBS, por lo que es factible comparar los resultados de ambos. En la experimentación anterior, el material sin sufrir reprocesado, que es la muestra que más características guarda con el trabajo actual al no presentar degradación, presentó una media de migración global de 0,041 mg/dm² para los simulantes acuosos y 0,052 mg/dm² para los grasos. Estos resultados son muy próximos a las muestras control del presente trabajo, ya que se caracterizan por no presentar plastificante. Por ello, es lógico que la migración aumente respecto al trabajo anterior, debido a dicha adición de oligómeros como plastificantes, que es el material que migra más fácilmente.

En comparación de los resultados de este trabajo con los realizados sobre otros materiales poliméricos, el estudio de Goulas (2001) presentó la migración en films multicapas con diversos materiales poliméricos utilizados para la producción de envases comerciales. Los resultados del estudio evidenciaron que los materiales estudiados son adecuados para la producción de envases, obteniéndose resultados de migración semejantes a los establecidos en el presente trabajo. Por ejemplo, el material formado mediante polietileno de baja

densidad (LPDE) y poliamida (PA) obtuvo un valor de migración en ácido acético de 0,43 mg/dm², siendo un valor muy cercano a los obtenidos para las muestras de PBS en el mismo simulante. Esto hace indicar que el PBS puede presentar características adecuadas para su producción como envase alimentario.

Con el objetivo de establecer el efecto del peso molecular del polímero y del porcentaje de plastificante sobre el valor de migración global, se llevó a cabo el análisis estadístico de los resultados empleando un análisis de varianza (ANOVA) multifactorial, considerando como variable dependiente el valor de migración global y como factores el peso molecular del oligómero (PM OBS) y el porcentaje de plastificante (OBS% wt), así como la interacción entre ambos factores. La **TABLA 1** muestra los resultados obtenidos en el tratamiento estadístico de los resultados.

TABLA 1. Resultados del ANOVA multifactorial (F-ratio^{p-valor}) para la Migración Total en los ensayos realizados con los diferentes simulantes (simulantes A, B, C, D y E), considerando como factores el porcentaje de plastificante (OBS%), el peso molecular del oligómero (PM OBS) y y la interacción de ambos factores (OBS % x PM OBS).

F-ratio ^{p-valor}	A	B	C	D	E
OBS%	750,39***	42,97***	203,71***	10,08*	205,02***
PM OBS	5742,23***	397,96***	1300,19***	208,45***	2267,84***
OBS % x PM OBS	648,01***	37,12***	159,9***	6,9*	136,41***

Nivel de significación (α): ***p<0,001, **p<0,01, *p<0,05, ns: no significativo.

Los resultados obtenidos indican que ambos factores afectarían significativamente a los valores de la migración global en todos los casos. Además, el peso molecular del oligómero es el factor que tiene un mayor efecto sobre la migración del material, ya que su F-ratio es mayor que el F-ratio de los otros factores, en todos los simulantes. Por ello, aunque ambos parámetros mostraron influencia en las características del material, el peso molecular del OBS puede ser determinante para caracterizar la migración del material.

Por otro lado, el tipo de simulante es un factor a considerar ya que, como se observa en las gráficas, la migración es significativamente superior en algunos de los simulantes empleados. En este sentido, se observaron diferencias entre el agua-etanol al 10% (simulante acuoso) y el isooctano (simulante graso). Sin

embargo, esto no llega a ser a ser un factor significativo entre los propios simulantes acuosos (agua, etanol 10% y ácido acético 3%) o grasos (etanol 95% e isooctano). Estos resultados coinciden con los obtenidos por Goulas (2001) en su estudio de la migración en films multicapas.

Resultados similares a los obtenidos en el presente trabajo han sido encontrados en otros estudios. En el ensayo realiza por por Nosal (2020) se emplearon como plastificantes ácidos grasos (oleico, esteárico, palmítico y láurico) en proporciones de 8, 10 y 12 % y como matriz poli (3-hidroxitirato-co-3-hidroxitirato) (PHBV), evidenciando que los plastificantes más eficaces son los que presentan bajo peso molecular y grupos disponibles para interactuar con la matriz polimérica.

4 CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha estudiado la influencia del peso molecular y la cantidad de OBS, como plastificante, sobre la migración global de películas de PBS preparadas por termo-compresión. Los resultados han evidenciado que un OBS de menor peso molecular aumenta significativamente la migración en el film, de igual modo que el aumento del porcentaje de plastificante se correlaciona con mayores valores de migración. En las muestras con OBS de menor peso molecular se ha podido observar que la migración global aumenta en mayor medida al aumentar el porcentaje de plastificante empleado en la formulación. A pesar de ello, en todas las condiciones evaluadas se cumplieron los límites legales marcados por la legislación de la UE.

Los resultados han evidenciado el impacto del tipo de alimento, que entrará en contacto con el material, sobre los valores de migración global. En particular, los alimentos ácidos o aquellos con altos contenidos en alcohol favorecerían la migración del OBS y, por lo tanto, deben presentar una mayor vigilancia. En cualquier caso, los resultados sugieren que el uso del oligómero o plastificante con mayor peso molecular disminuye la migración hacia el alimento, convirtiendo al biopolímero en un material más seguro para su uso en la producción de envases.

Los resultados obtenidos sugieren que la combinación de PBS y OBS presenta una estabilidad suficientemente elevada para contribuir al desarrollo de envases sostenibles, garantizando una seguridad alimentaria. Sin embargo, será indispensable analizar con mayor rigor las propiedades y naturaleza del alimento susceptible de entrar en contacto con el biopolímero para determinar la inercia del material en condiciones reales. De esta forma, futuros estudios de migración específica y análisis de conservación de alimentos envasados en PBS/OBS serán necesarios para fortalecer dichas evidencias.

5 REFERENCIAS

- Carbokarst, D., & Yang, Y. 2006. Molecular modeling study of the resistance of pla to hydrolysis based on the blending of plla and pdla. *Polymer*, 47,4845-4850. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.05.002
- Choi, J. S., & Park, W. H. 2004. Effect of biodegradable plasticizers on thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate). *Polymer Testing*, 23(4), 455-460. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2003.09.005
- Dedieu, C. A. 2022. Recycled Poly(hydroxybutyrate-co-valerate) as Food Packaging: Effect of Multiple Melt Processing on Packaging Performance and Food Contact Suitability. *Polymers and the Environment*, 1019. DOI: 10.1007/s10924-022-02600-4
- European Standardization (2002). Materials and articles in contact with foodstuffs. Plastics. Part 1: Guide to the selection of conditions and test methods for overall migration. UNE-EN 1186-1:2002. [Consulta: 05 Feb. 2024]
- European Standardization (2002). Materials and articles in contact with foodstuffs. Plastics. Part 3: Test methods for overall migration into aqueous food simulants by total immersion. UNE-EN 1186-3:2002. [Consulta: 05 Feb. 2024]
- Figge K. 1996. Plastics. In: Katan LL (ed) Migration from the food contact materials. *Blackie Academic and Professional*, pp 77–110
- Gamez, M. J. 2022. Objetivos y metas de desarrollo sostenible - Desarrollo Sostenible. Desarrollo Sostenible. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/# 03/06/2023>
- García-Depraect, O., Bordel, S., Lebrero, R., Santos-Beneit, F., Börner, R. A., Börner, T., & Muñoz, R. 2021. Inspired by nature: Microbial production, degradation and valorization of biodegradable bioplastics for life-cycle-engineered products. *Biotechnology Advances*, 53, 107772. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2021.107772
- Goulas, A. 2001. Overall migration from commercial coextruded food packaging multilayer films and plastics containers into official EU food simulants. *European Food Research And Technology*, 212(5), 597-602. DOI: 10.1007/s002170000294
- Jariyasakoolroj, P., Chongcharoenyanon, B., & Wadaugsorn, K. 2024. Kinetic migration of PBS and PBSA biopolymers prepared by cast film extrusion and biaxial stretching: A combined experimental and modeling approach. *Journal Of Applied Polymer Science*. DOI: 10.1002/app.55323
- Kijchavengkul, T., Auras, R., Rubino, M., Selke, S., Ngouajio, M., & Fernandez, R. 2010. Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester. *Polym. Degrad. Stab*, 95, 2641-2647. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.07.018
- Kik K, B. B. 2020. Polystyrene nanoparticles: sources, occurrence in the environment, distribution in tissues, accumulation and toxicity to various organisms. *Environ Pollut. Environ Pollut*, 262:114297. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114297
- Mekonnen, T., Mussone, P., Khalil, H., & Bressler, D. 2013. Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications. *Journal Of Materials Chemistry. A*, 1(43), 13379. DOI: 10.1039/C3TA12555F

- Mohanty, A.K., Wu, F., Mincheva, R., Hakkarainen M., Raquez J.M., Mielewski D.F., Narayan R., Netravali A.N. & Misra M. 2022. Sustainable polymers. *Nat Rev Methods Primers* 2, 46. DOI: 10.1038/s43586-022-00124-8
- Nosal, H., Moser, K., Warzała, M., Holzer, A., Stańczyk, D., & Sabura, E. 2020. Selected Fatty Acids Esters as Potential PHB-V Bioplasticizers: Effect on Mechanical Properties of the Polymer. *Journal Of Polymers And The Environment*, 29(1), 38-53. DOI: 10.1007/s10924-020-01841-5
- Rahman, M., & Brazel, C. 2004. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Progress In Polymer Science*, 29(12), 1223-1248. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.10.001
- Râpă, M., Darie-Nita, R. N., Grosu, E., & Vasile, C. 2015. Effect of plasticizers on melt processability and properties of PHB. *ResearchGate*.
- Ren, M. 2005. Crystallization kinetics and morphology of poly(butylene succinate-co-adipate). *J Polym Sci B Polym Phys* 43, 3231–3241. DOI: 10.1002/polb.20539
- Viecelli, N. C., Lovatel, E. R., Cardoso, E. M., & Filho, I. N. 2011. Quantitative analysis of plasticizers in a wastewater treatment plant: influence of the suspended solids parameter. *Journal Of The Brazilian Chemical Society*, 22(6), 1150-1155. DOI: 10.1590/S0103-50532011000600021
- Wang, F. C. (2000). Polymer additive analysis by pyrolysis–gas chromatography. *Journal Of Chromatography A/Journal Of Chromatography*, 883(1-2), 199-210. DOI: 10.1016/S0021-9673(00)00346-0

6 ANEXO

ANEXO I: GRADO DE RELACIÓN DEL TRABAJO CON LOS OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE DE LA AGENDA 2030

Objetivos de Desarrollo Sostenible	Alto	Medio	Bajo	No procede
ODS 1. Fin de la pobreza.				X
ODS 2. Hambre cero.		X		
ODS 3. Salud y bienestar.		X		
ODS 4. Educación de calidad.				X
ODS 5. Igualdad de género.				X
ODS 6. Agua limpia y saneamiento.			X	
ODS 7. Energía asequible y no contaminante.				X
ODS 8. Trabajo decente y crecimiento económico.		X		
ODS 9. Industria, innovación e infraestructuras.			X	
ODS 10. Reducción de las desigualdades.				X
ODS 11. Ciudades y comunidades sostenibles.			X	
ODS 12. Producción y consumo responsables.	X			
ODS 13. Acción por el clima.			X	
ODS 14. Vida submarina.	X			
ODS 15. Vida de ecosistemas terrestres.	X			
ODS 16. Paz, justicia e instituciones sólidas.				X
ODS 17. Alianzas para lograr objetivos.				X